PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXII LISTOPAD - GRUDZIEŃ 11 — 12

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Prof. dr Wojciech Świętosławski jako technolog

L'activité technologique de M. W. Świętosławski

KAZIMIERZ KLING

W bieżącym roku przypada 30-letnia rocznica ukazania się pierwszej pracy naukowej profesora dr Wojciecha Świętosławskiego, jednego z najwybitniejszych naszych chemików, wiceprezesa Międzynarodowej Unii Chemicznej w Paryżu, a obecnie urzędującego Ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego.

Jakkolwiek punkt ciężkości działalności naukowej Jubilata, jako fizyko-chemika, leży w dziedzinie chemii czystej, to jednak ostatnie dziesięciolecie Jego pracy uzupełniają bardzo wydatne wyniki w dziedzinie technologii chemicznej, uzyskane przez Niego głównie w charakterze Kierownika Działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego.

Z okazji roku jubileuszowego, Polska Akademia Umiejętności, Akademia Nauk Technicznych, Towarzystwo Naukowe Warszawskie, Lwowskie Towarzystwo Naukowe, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Uniwersytet Józefa Piłsudskiego w Warszawie, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Kasa im. Mianowskiego, Chemiczny Instytut Badawczy, Instytut Przeciwgazowy, Związek Przemysłu Chemicznego, Związek Chemików Polskich, oraz Związek Inżynierów Chemików R. P., postanowiły wydać dwa zeszyty pamiątkowe z pracami poświęconymi Jubilatowi, a to jeden w Rocznikach Chemii z pracami z dziedziny nauki czystej, drugi zaś w naszym organie, tj. w „Przemyśle Chemicznym", z pracami z dziedziny chemii stosowanej.

Zeszyt Roczników Chemii, poświęcony chemii czystej, zawiera artykuł wstępny prof. dr Alicji Dorabialskiej, poruszający szczegóły z życia Jubilata, przebogatą jego produkcję naukową oraz kompletną bibliografię.

Niniejszy mój artykuł należy uważać za uzupełnienie wyżej wspomnianego. Celem tego uzupełnienia jest wskazanie na wszechstronność umysłowości Profesora Świętosławskiego, który—równolegle do prac teoretycznych—przysporzył chemii również wiele cennych wyników z zakresu technologii.

Dziwnymi drogami chodzi ludzka twórczość. Jedni koncentrują swój wysiłek intelektualny na szczupłe, nieraz aż za szczupłe, wycinki specjalności naukowej, a inni spoglądają na rzeczywistość ze znacznie obszerniejszego i z całokształtem życia bardziej związanego stanowiska.

Do tej to kategorii należy zaliczyć Profesora dr Wojciecha Świętosławskiego. Z jednej strony operowanie rekordowo małymi ilościami, rekordowymi dokładnościami, rekordowymi fizyko-chemicznymi subtelnościami, z drugiej zaś—równoczesne śmiałe zwrócenie się do skali jednostek tonowych i wagonowych w polskim problemie koksowniczym, nacechowane świadomym wyzbyciem się dokładności fizyko-chemicznej, którą przez lata pielęgnował.

Przykład bogatej i bujnej umysłowości Jubilata dotyka zawsze aktualnego, a przez niektórych za drażliwy uważanego, tematu różnicy istotnych walorów intelektualnych dyscyplin naukowych z jednej strony czystych, z drugiej stosowanych. Wielu uczonych, w ekstazie twórczości abstrakcyjnej, lubując się efektami teoretycznymi, niczym nie zamąconymi, podświadomie nie potrafi zrozumieć, że i nauka stosowana ma swoje

szczyty i wielkie psychiczne, a prawdziwe i rzeczywiste zadowolenia. Tak zaś jest w istocie.

To też, znając rodzaj umysłowości Profesora Świętosławskiego, bez ryzyka działał nasz Pan Prezydent Rzplitej, Profesor dr Ignacy Mościcki, gdy w roku 1927 zdecydował powierzyć kierownictwo tworzącego się Działu Węglowego w Chemicznym Instytucie Badawczym tej to właśnie miary fizyko-chemikowi o nastawieniu technologicznym. Dziś—z perspektywy tego przeszło dziesięcioletniego okresu—widzimy, jak trafną była ta decyzja.

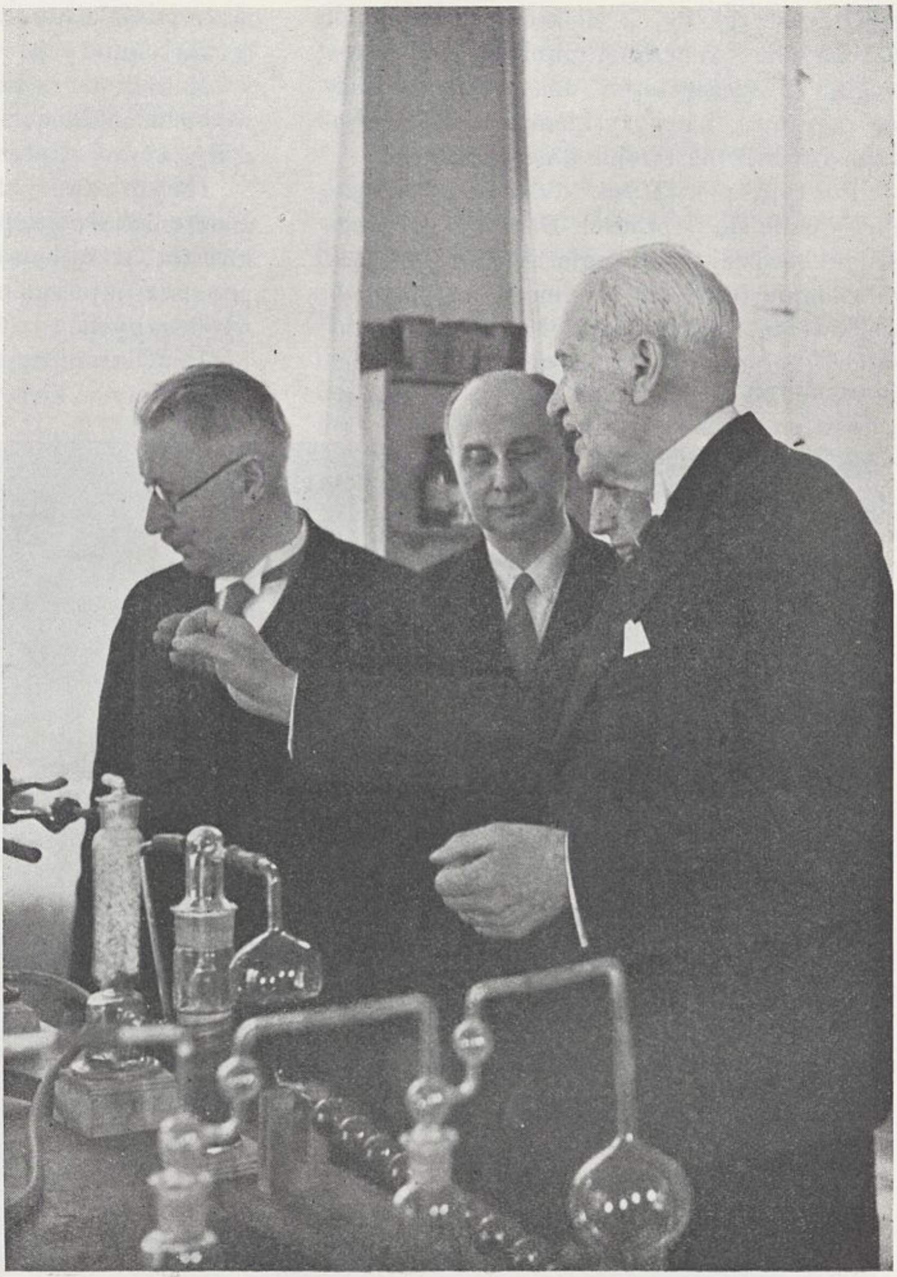


PAN PREZYDENT RZPLITEJ PROFESOR IGNACY MOŚCICKI W OTOCZENIU ZARZĄDU CH. I. B. W R. 1927. STOJĄ OD LEWEJ: PROF. KAZIMIERZ KLING, Ś. P. PROF. JAN ZAWIDZKI, PROF. WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI, Ś. P. DYREKTOR ZENON MARTYNOWICZ, DOC. LUDWIK WASILEWSKI.

Z uporem i konsekwencją uczonego wgłębia się Profesor Świętosławski w nową dla siebie dziedzinę technologii węglowej i tworzy natychmiast szkołę współpracowników, rozdzielając swe myśli i inicjatywę na szereg dzielnych mózgów i rąk. Z tego to okresu i z tego zespołu Jego uczniów wyrastają inżynierowie cenieni przez przemysł na stanowiskach kierowniczych, łączący fachową tężyznę z uwzględnianiem na każdym kroku polskiej technicznej racji stanu.

Nie dziw więc, że pomimo krótkiego stosunkowo czasu, Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego zdobył sobie należne mu miejsce wśród podobnych ośrodków badawczych w kraju i zagranicą i wyrobił sobie charakterystyczne swoiste oblicze.

Systematycznie i planowo nakreśla sobie Profesor program naukowej organizacji nowego Działu. Wszechstronnie obserwuje swój węglowy surowiec we wszystkich formach



PAN PREZYDENT RZECZYPOSPOLITEJ PROFESOR IGNACY MOŚCICKI, MINISTER WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI I KAZIMIERZ KLING, DYREKTOR CH. I. B. PRZY APARATURZE

jego występowania, stosując doń oraz do jego przetworów nieomal wszystkie znane metody badania, patrząc na nie krytycznie, uzupełniając je i doskonaląc przez modyfikacje i konstrukcje oryginalnych przyrządów.

W tym okresie rozwoju, zagadnienia rozwiązywane w Dziale Węglowym posiadają charakter raczej teoretyczny, zmierzający do wyświetlenia przede wszystkim natury węgla kamiennego, stanowiącego zasadniczy obiekt badań. Do najważniejszych zagadnień, opracowanych w tej dziedzinie, należą badania nad własnościami fizyko-chemicznymi odmian petrograficznych, przeprowadzone dla różnych węgli polskich i bardziej typowych węgli zagranicznych, opracowanie metod racjonalnej ich analizy, oświetlenie roli odmian petrograficznych w procesie tworzenia się koksu, prace nad wyodrębnieniem substancji powodujących, spiekanie się węgli i wiele innych.

Badania powyższe dały możność racjonalnej klasyfikacji węgli krajowych, wyjaśniły różnice zachodzące między węglami krajowymi, a zagranicznymi, oraz dały wytłumaczenie szeregu procesów technologicznych. Metody badania, opracowane przez Instytut, zostały przyjęte w praktyce przez

przemysł węglowy, a niektóre z nich, jak np. metoda oznaczania punktu zapłonienia węgli, ze szczególnym uznaniem spotkały się zagranicą, i z pożytkiem zostały wyzyskane również na terenie amerykańskim.

Po tym pierwszym, wstępnym okresie, zarysowuje się w pracach Działu Węglowego drugi, bardziej technologiczny okres, mający za zadanie przyjście z pomocą przemysłowi węglowemu, który wysunął swoje pilne potrzeby poprawy jakości polskiego koksu.

W wyniku tych badań opracowano istotnie szereg sposobów zaradczych, zezwalających koksowniom na poprawę jakości produktu przez zmianę warunków fizycznych samego procesu koksowania oraz przez racjonalny dobór odpowiednich mieszanek materiałów wyjściowych, jako dodatku różnych gatunków węgli, półkoksu, węgli zleżałych na hałdach i. tp.

Sposoby te pozwoliły nie tylko na znaczną poprawę jakości otrzymanego koksu hutniczego, ale dały bezpośrednie korzyści przez zużytkowanie częściowo surowców mało wartościowych.

Metody te są stosowane z powodzeniem w wielu zakładach przemysłowych i wzbudziły żywe zainteresowanie zagranicy.

Innym znów tematem, o specjalnym znaczeniu dla godpodarki kopalnianej, była kwestia zużytkowania miału węglowego, przedstawiającego materiał kłopotliwy i trudny do zbycia.

Rozwiązanie tego zagadnienia poszło z jednej strony w kierunku brykietowania miału węglowego bez lepiszcza i—z drugiej—w kierunku przerobu tegoż na półkoks opałowy.



PROFESOR WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI I DR B. ROGA W LABORATORIUM DZIAŁU WĘGLOWEGO CH. I. B. (R. 1928)

Prace technologiczne nad tymi zagadnieniami były wynikiem gruntownego teoretycznego poznania fizyko-chemii surowca węglowego i ze strony teoretycznej zostały one w zupełności ukończone.

Rozporządzając obfitym arsenałem metod poznania natury polskiego węgla, skutecznie już sprawdzonych na powyżej wymienionych zagadnieniach technologicznych

podjął Profesor jeden z najtrudniejszych swych tematów, a mianowicie temat, ażeby z naszych węgli niekoksujących, lub słabo koksujących, przysporzyć polskiemu przemysłowi metalurgicznemu taki koks, który by wymogom tego przemysłu sprostał.

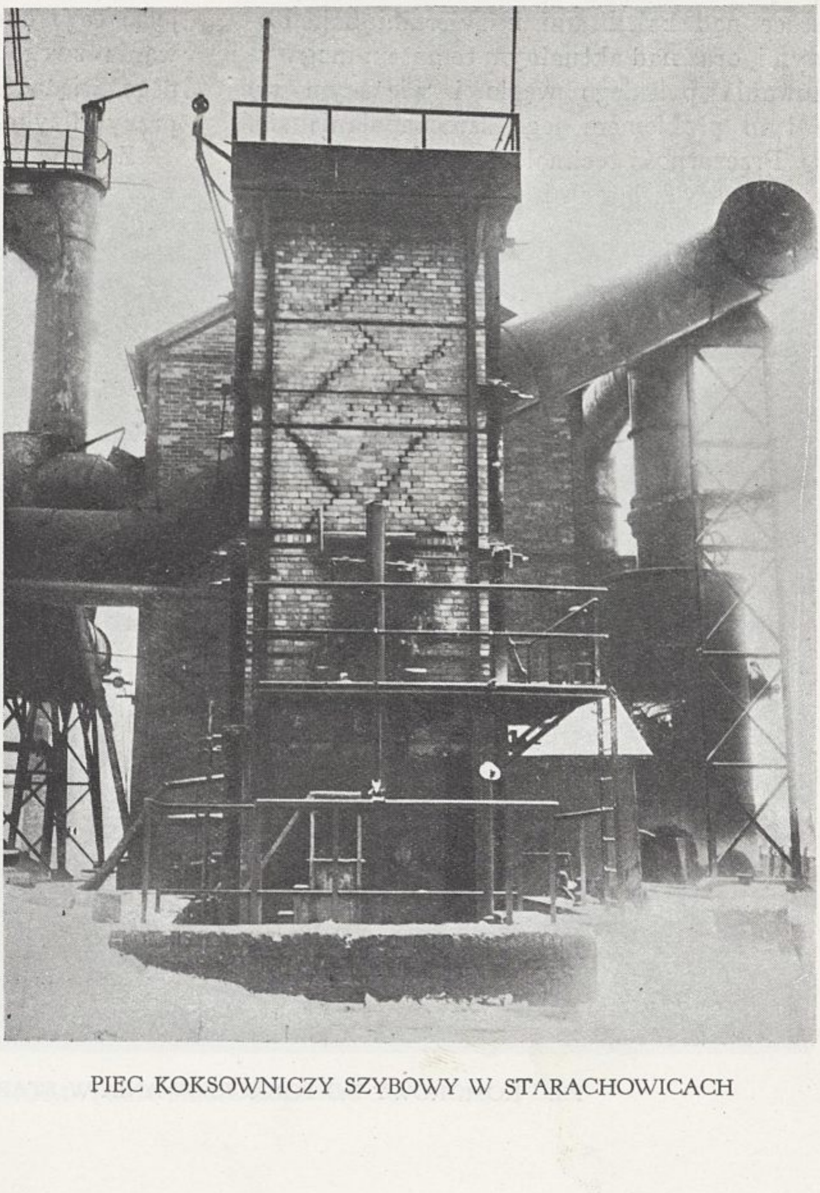
Problem ten dotykał skali szerszej, o znaczeniu ogólno-państwowym, gdyż rozwiązanie jego umożliwiało uniezależnienie centralnego przemysłu metalurgicznego od źródeł surowca, niekorzystnie położonych, a zarazem rozszerzał skalę węgli przydatnych do hutnictwa na takie, które dotychczas zupełnie się do tych celów nie nadawały, a które w tym okresie stanowiły przeszło 90% ogólnej ilości wydobywanego polskiego węgla.

Na tym to odcinku pracy ujawnia się w całej pełni wartość badacza, jako wybitnego technologa.

Z wnikliwą ścisłością podpatruje On tajemnice przedziwnego, a mało dotychczas w swej istocie poznanego zjawiska uplastyczniania się węgla przed i w chwili t. zw. koksowania. Krok za krokiem analizuje zjawisko i wyciąga rozumne konsekwencje myślowe, które natychmiast wprowadza w czyn w instalacjach laboratoryjnych, a później na większą skalę — w półtechnicznych.

Nie przesądzając obecnie, jak się ostatecznie ukształtują sprawy przejścia metody t. zw. „syntetycznego koksu" do wielkiego przemysłu, gdyż zależne to jest od wielorakich czynników koniunkturalnych i gospodarczych, już dziś stwierdzić można, że ten nader trudny, w pierwszej chwili—zda się — nie dający się rozwiązać problem wszczepienia naszym węglom, częściowo, lub całkowicie pozbawionym zdolności spiekania, nowych własności, został przez Profesora Świętosławskiego, w znaczeczeniu technologicznym, w kierunku pozytywnym rozwiązany.

Początkowe prace nad powyższym zagadnieniem wykonane były na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego w małych instalacjach półtechnicznych, następnie zaś przeniesiono je na teren Starachowickich Zakładów Górniczych, umożliwiając produkcję „syntetycznego koksu" w ilościach do dziesięciu ton na dobę. Doświadczenia dotychczas poczynione wykazały całkowitą sprawność funkcjonowania wybudowanych instalacji, oraz zupełną przydatność otrzymanego materiału do celów metalurgicznych, co potwierdziły próby przeprowadzone w wielkim piecu Starachowic i kopulakach Starachowic i Ostrowca.



PIEC KOKSOWNICZY SZYBOWY W STARACHOWICACH

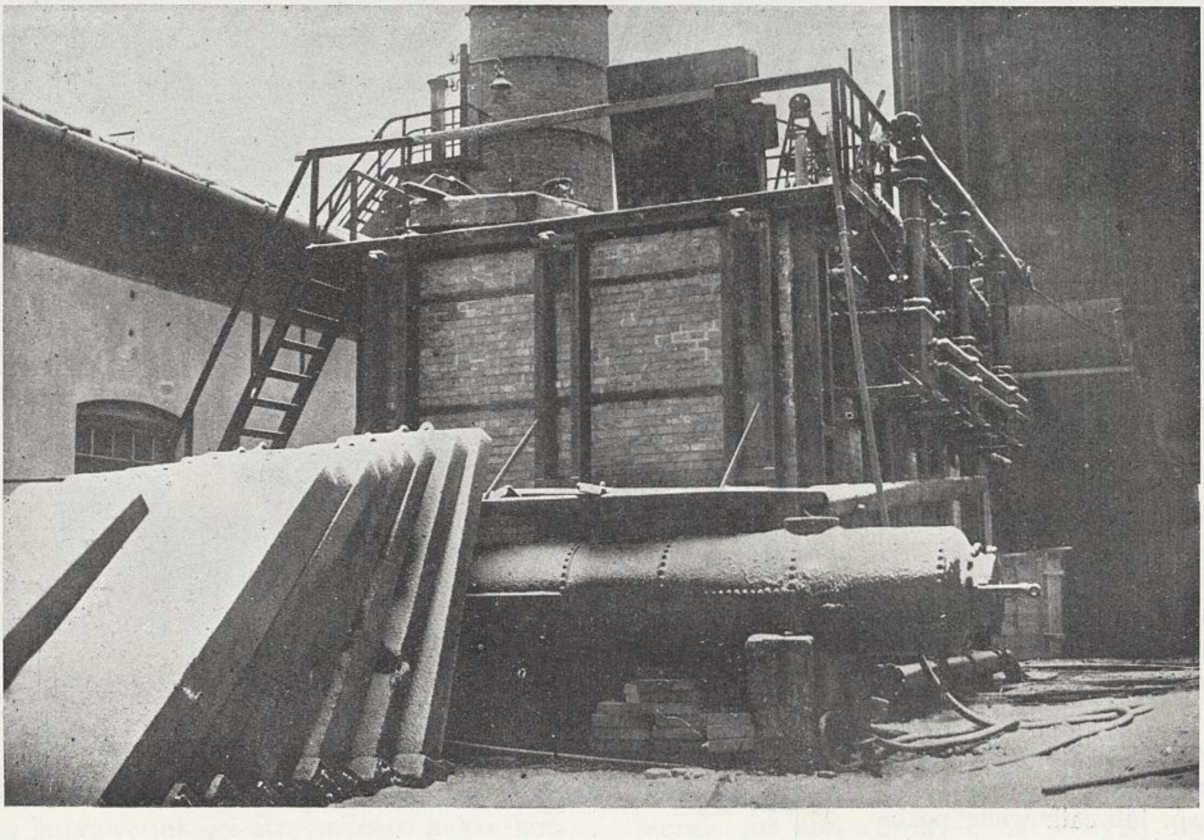
Rozwiązanie techniczne problemu polegało nietylko na wyzyskaniu danych teoretycznych uzyskanych w pracowni, ale na pomysłach oryginalnych konstrukcji pieca do koksowania.

Technologiczny i wszechstronny, a równocześnie dokładny umysł profesora nie zezwalał mu na zaniedbywanie obok większych tematów także i takich, które bezpośrednio lub pośrednio wiązały się i uzupełniały z Jego główną linią pracy badawczej. Z bogatego repertuaru prac Działu Węglowego możnaby przytoczyć jeszcze liczne, których bliższe omawianie nie pokrywa się jednak z charakterem niniejszego krótkiego artykułu. Wymieniam chociażby tylko tytuły, jak: prace nad polimeryzacją smoły, uszlachetnieniem miału węglowego metodą flotacji, chłonnością węgli kamiennych i wykorzystaniem tego zjawiska do rolniczych celów nawozowych, prace nad bakelitami i lakierami bakelitowymi, oraz nad aktualnym tematem magazynowania polskiego węgla i wiążącym się z tym problemem jego samozapalania się.

Przezorność technologiczna Profesora już w pierwszych latach istnienia Działu Węglowego (1929—30) nakazuje Mu podjąć w Dziale pracę nad tak dzisiaj aktualną dla Polski i popularną sprawą ciekłego paliwa zastępczego. Tu należy podkreślić, że pionierskie w Polsce prace nad otrzymaniem metanolu na drodze syntezy gazowej przypadają właśnie we wspomnianym okresie na teren Chemicznego Instytutu Badawczego. Osłabione w czasie kryzysu tempo prac nad zagadnieniem paliwa zastępczego odżyło w pracowni węglowej Prof. Świętosławskiego w ostatnich latach w racjonalnej formie prac nad tak zwaną syntetyczną benzyną, które stale zyskują na aktualności wobec cofania się w kraju produkcji ropy naftowej.

Gdy względy organizacyjne Chemicznego Instytutu Badawczego dyktowały w r. 1928 potrzebę zajęcia się ważną dla gospodarki paliwowej sprawą t. zw. mieszanek spirytusowych z ochotą podjął się Profesor przejęcia tego odcinka, mając nadzieję zastosowania swego bogatego kapitału teoretycznego, wiążącego się z uprzednim jego okresem pracy fizyko-chemicznej.

Z prac w tej dziedzinie wykonanych należy wymienić badania nad ciepłem spa-



PIEC KOMOROWY DO PÓŁKOKSOWANIA W STARACHOWICACH

lania i wartością opałową mieszanek, ich własnościami antydetonacyjnymi, temperaturą zapłonu, lotnością, odpornością na rozwarstwianie się pod wpływem wody i w niskich temperaturach.

Na specjalną uwagę zasługują wyniki pomiarów szybkości parowania paliwa, co posiada znaczenie przy badaniu zjawisk zachodzących w gaźniku samochodowym.

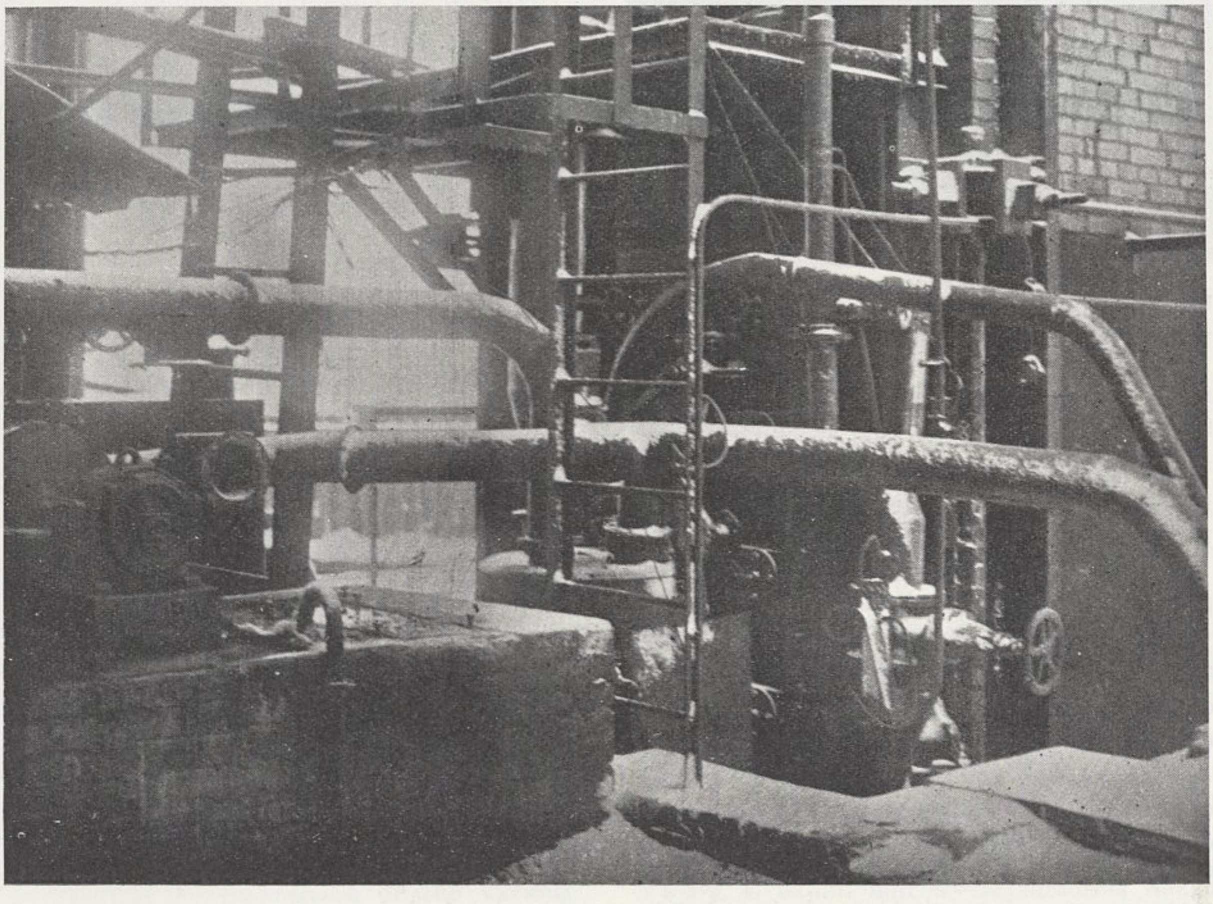
W związku ze sprawą zastosowania alkoholu do celów napędowych, aktualne stało się zagadnienie odwadniania spirytusu. Z metod dotąd stosowanych największe rozpowszechnienie znalazła metoda azeotropowa odwadniania. W tej dziedzinie z inicjatywy i pod kierunkiem prof. Świętosławskiego zostały wykonane badania nad azeotropowym odwadnianiem spirytusu pod ciśnieniem.

Przy omawianiu zasług prof. Świętosławskiego dla przemysłu chemicznego nie można pominąć szeregu prac ściśle naukowych, których wyniki zostały i w tej dziedzinie następnie wyzyskane do rozwiązania zagadnień technicznych. Jako przykład może służyć zastosowanie ebuliometru różnicowego do oznaczania składu cieczy i pary na półkach kolumny rektyfikacyjnej oraz do obliczania liczby półek przy projektowaniu kolumny.

Nie małym, a głęboko wnikającym w potrzeby życia gospodarczego Polski, jest odcinek pracy technologicznej prof. W. Świętosławskiego w zakresie węgla aktywnego.

Prace te rozpoczyna jeszcze w roku 1919 poza Chemicznym Instytutem Badawczym na terenie Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, a potem Wojskowego Instytutu Przeciwgazowego w Warszawie, w którym zostaje kierownikiem działu w latach 1926/7.

Gdy zatem w roku 1927 obejmuje prowadzenie Działu Węglowego w Chemicznym Instytucie Badawczym stwarza tamże odpowiednią komórkę specjalną, w której doskonali i rozwija szereg pomysłów z tej ważnej dziedziny technologii, doprowadzając osta-



ARMATURA PIECA SZYBOWEGO

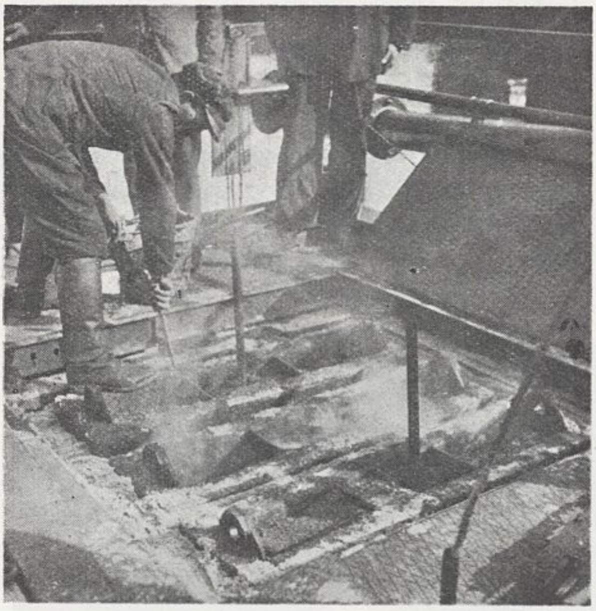
tecznie do powstania samodzielnego Działu Węgla Aktywnego i Mas Chłonnych.

Prace te znajdują wyraz nie tylko w skali laboratoryjnej, ale i półtechnicznej.

W tej to skali opracował Jubilat specjalną metodę chemicznej aktywacji węgla i zaprojektował piec umożliwiający realizację metody w skali przemysłowej.

Przy Jego też współpracy zostaje opracowany na terenie Działu Węgla aktywnego projekt instalacji do otrzymywania węgla aktywnego z węgla kamiennego.

Projekt ten, zrealizowany w skali półtechnicznej, pozwolił na stwierdzenie, że



PIEC KOMOROWY DO PÓŁKOKSOWANIA. USTAWIANIE RETORT.

nowa metoda umożliwia otrzymywanie materiału do masek przeciwgazowych i pochłaniaczy schronowych tam, gdzie chodzi o wyjątkową taniość i zasilanie nim szerokich połaci kraju.

Impulsywność technologiczna Jubilata przejawia się nie tylko w Jego myślach nad wybranym odcinkiem specjalności węglowej, ale przy każdej nieomal sposobności, zwłaszcza wykonywania teoretycznych prac fizykochemicznych.

I tak swoje wielkie doświadczenie termochemika dyskontuje w przedmiocie przemysłu cementowego. Buduje specjalny kalorymetr, który umożliwia wgląd w efekt cieplny, towarzyszący procesowi krzepnięcia cementu i zezwala na daleko idące z tego praktyczne wnioski, mające, jak łatwo się domyślić, wielkie znaczenie dla tworzywa betonowo-cementowego.

Z tych to pomysłów korzystają już wielkie polskie poczynania hydro-techniczne, jak, między innymi, przy budowie zapory wodnej w Rożnowie.

Praktyczna działalność technologiczna profesora Świętosławskiego przejawiała się ponad to stale w czasie kierownictwa Działem Węglowym przez cenne jego porady i zalecenia przy rozwiązaniu licznych bieżących zagadnień, z którymi przemysł corocznie zwracał się do kierowanego przez Niego Działu.

Publikacyjna produkcja Profesora w Dziale Węglowym obejmuje pokaźną ilość 38 prac, ogłoszonych drukiem w czasopismach polskich, i 11 w zagranicznych, obok 23 Jego uczniów. Wielki i oryginalny Jego dorobek technologiczny zawiera się także w patentach, których liczba dochodzi kilkunastu.

Mając możność przez długie lata z bliska przyglądać się przedziwnie wszechstronnej i wydatnej pracy profesora Świętosławskiego, nie tylko w naszym Instytucie, ale i na terenie innych ośrodków, oceniam wyjątkową Jego umysłowość, jako na wskroś oryginalną.

Oryginalnośc ta przejawia się w znakomitej łatwości łączenia przez Niego matematycznej ścisłości ujmowania zagadnień ze zwykłymi otaczającymi Go przejawami życia.

W stosunku do współpracowników cechuje Go pogodna łatwość dyskusji. Z pobłażliwością, ale i ścisłą krytyką uczonego, nie odrzuca żadnych proponowanych koncepcji nawet młodych, mniej doświadczonych swych uczniów, starając się drogą ścisłej i logicznej analizy znaleźć zawsze odpowiedź rzeczową, a przekonywującą.

Młodzieńczy entuzjazm, bezprzykładna sumienność, skrupulatność, punktualność, szybkość decyzji — oto ponadto dorywczo wyjęte rysy charakterystyczne nieprzeciętnej osobowości profesora dr Wojciecha Świętosławskiego.

Nie dziw też, że wszyscy, którym dane było zetknąć się z Jego osobą, lub też wszyscy którzy z oddali śledzili wyniki Jego twórczości, ze szczerą radością przyjmują zewnętrzne dowody uznania i podziwu dla Jego pracy w bieżącym roku jubileuszowym, życząc Mu przy tej sposobności długich lat dalszych wewnętrznych radości z już przepracowanego okresu i tego, który Go jeszcze — oby jak najdłuższy — czeka.

PRACE TECHNOLOGICZNE PROF. DR WOJCIECHA ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO ORAZ PRACE WYKONANE POD JEGO KIEROWNICTWEM.

Metodyka badań węgla.

1. W. Świętosławski i B. Roga. Nowy przyrząd do oznaczania punktu zapłonienia koksu i węgli technicznych. Przemysł Chem. **12**, 18 — 31 (1928)

W. Świętosławski i M. Chorąży. Z badań nad punktami zapłonienia węgli drzewnych. Przemysł Chem. **12**. 31—37 (1928)

3. W. Świętosławski i B. Roga. O punktach zapłonienia węgli aktywowanych. Przemysł Chem. **12**, 38—39 (1928)

4. W. Świętosławski i M. Chorąży. O chłonności par pirydyny przez odmiany górnośląskiego węgla kamiennego. Przemysł Chem. **12**, 526 — 534 (1928)

5. W. Świętosławski i M. Chorąży. O zdolności chłonienia par pirydyny przez odmiany petrograficzne górnośląskiego węgla kamiennego. Ex. du Bull. de l'Acad. Pol. de Sc. et de Let. 361 (1928)

6. W. Świętosławski, B. Roga et M. Chorąży. Recherches sur les températures d'inflammation des combustibles solides. Chimie & industrie **22**. 676 —680 (1929)

7. W. Świętosławski, B. Roga and M. Chorąży. Researches on the Inflammation Temperatures of Solid Fuels. Fuel **9**. 13 — 96 (1930)

8 i 9. W. Świętosławski i M. Grochowski. O punktach zapłonienia miału węgla kamiennego ze złóż polskich. Przemysł Chem. **14**. 245 — 49 (1930) i Przegląd Górniczo-Hutniczy **23**. 218 — 229 (1931)

10. W. Świętosławski i H. Narkiewicz. Laboratoryjny piec obrotowy o działaniu ciągłym do suchej destylacji węgla w niskich temp. Przemysł Chem. **15**. 217 (1931)

11. W. Świętosławski i H. Brzustowska. O ogólnej ilości par i gazów, wydzielanych podczas termicznego rozkładu węgli i ich odmian petrograficznych. Przemysł Chem. **18**. 571 — 574 (1934)

12 i 13. W. Świętosławski i H. Brzustowska. Determination of the Total Volume of Vapour and Gases Evolved by Thermal Decomposition of the Various Kinds of Coal and Their Petrographic Modifications. Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie **1**, 118 — 120 (1934) i Fuel **14**. 307 — 308 (1935)

14. W. Świętosławski i G. Hantke. O zdolności spiekania węgla lub paku w mieszaninach dwu lub trójskładnikowych, zawierających inne węgle lub obojętne środki rozcieńczające. Przemysł Chem. **21**. 105—116 (1937)

15. W. Świętosławski. Charakterystyka węgli gazowych na podstawie krzywych liczb spiekania mieszanin dwuskładnikowych. Przemysł Chem. **21**. 116 — 120 (1937).

16. W. Świętosławski. Characterisation of Coals by Agglutination Index Curves of Binary Mixtures. Fuel **16**. 204 — 207 (1937)

17. W. Świętosławski i G. Hantke. Agglutinative Power of Coal or Pitch in Binary or Ternary Mixtures Containing other Coals or Inert Diluents. Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie **4**. 201 (1937)

18. J. Pfanhauser. Badania nad zawartością wilgoci w odmianach petrograficznych węgli polskich. Przemysł Chem. **13**. 449 (1929)

19. M. Chorąży. Analiza racjonalna węgli polskich według metody R. V. Wheelera. Przemysł Chem. **18**. 348 (1934)

20. H. Starczewska. O własnościach chłonnych węgli kamiennych. Przemysł Chem. **18**. 556 (1934)

21. M. Chorąży. Charakterystyka fizyko-chemiczna węgli kamiennych na podstawie zdolności chłonienia par pirydyny. Praca doktorska. Warszawa (1931)

22. B. Roga. Z badań fizyko chemicznych nad różnymi typami węgli koksujących. Praca doktorska. Warszawa (1931)

23. M. Świderek. Badania nad temperaturą zapłonienia węgli aktywowanych. Roczniki Chem. **10**. 365 (1930)

Problem poprawy koksu krajowego.

1. W. Świętosławski i M. Chorąży. Z badań nad wytrzymałością koksu górnośląskiego. Przemysł Chem. **14**. 193 (1930)

2. W. Świętosławski, M. Chorąży i B. Roga. Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego.
część I Przemysł Chem. **16** 49 (1932) —
część II Przemysł Chem. **16** 55 (1932) —
część III Przemysł Chem. **16** 73 (1932) —
część IV Przemysł Chem. **16** 121 (1932) —
część V Przemysł Chem. **16** 141 (1932) —
część VI Przemysł Chem. **16** 188 (1932) —
część VII Przemysł Chem. **17** 25 (1933) —

3. W. Świętosławski, M. Chorąży i B. Roga. Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego. Przegląd Górniczo-Hutniczy, **24**, str. 292, 368, 429 (1932).

Teoria koksowania.

1. W. Świętosławski. Spiekanie się węgla i aktywowanie jego powierzchni, jako dwa czynniki przeciwstawne sobie w procesie tworzenia się koksu. Sprawozd. i prace P. K. E. **IV** 107 (1930) — Przegląd Techn. **69**. 881—885 (1930) — Fuel **9** 564 (1930)— II Weltkraftkonferenz 1930, Bericht 200.

2. W. Świętosławski. Proces koksowania w świetle badań fizyko-chemicznych. Przemysł Chem. **18** 560—570 (1934).

3. W. Świętosławski i M. Chorąży. Przepuszczalność koksu metalurgicznego jako jego cecha charakterystyczna. Przemysł Chem. **18** 574 (1934)

4. W. Świętosławski i M. Chorąży. Z badań nad otrzymywaniem półkoksu i kosu z węgli niespiekających. Przemysł Chem. **18** 579 (1934)

5. W. Świętosławski. Sposoby uszlachetniania półkoksu. Sprawozdania i pra ce P. K. E. **IV** 110 (1930) — II Weltkraftkonferenz 1930 Bericht 201—Przegląd Techn. **69** 885 (1930)

6. W. Świętosławski. Methods for the Improvement of Semi-Coke. Coal Employed as a Binder. Iron & Coal Trades Rev. **120** 991 (1930)

7. M. Chorąży Przyczynek do poznania węgli spiekających i niespiekających. Przemysł Chem. **18** 354 (1934)

8. H. Narkiewicz Z badań nad półkoksowaniem węgla w laboratoryjnym piecu obrotowym o działaniu ciągłym. Przemysł Chem. **18** 489 (1931).

9. M. Chorąży i T. Chmieliński. Z badań nad procesem tworzenia się koksu. Przemysł Chem. **19** 113 (1935).

10. M. Chorąży i T. Chmieliński. Permeability of Cokes from Petrographic Varietes of Coal and from Their Mixtures at Varius Stages of Coking. Ann. Acad. Sci. Techn. Varsivie **1** 121 (1935).

Mieszanki spirytusowe.

1. W. Świętosławski Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi I. Przemysł Chem. **14** 337—338 (1930).

2. W. Świętosławski. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi II. Przemysł Chem. **14** 339—345 (1930).

3. W. Świętosławski i J. Pfanhauser. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi III. Przemysł Chem. **14** 385 (1930)

4. W. Świętosławski i J. Pfanhauser. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi IV. Przemysł Chem. **14** 409 (1930)

5. W. Świętosławski i H. Starczewska. Z badań fizyko - chemicznych nad mieszankami spirytusowymi V. Przemysł Chem. **14** 433 (1930)

6. W. Świętosławski, H. Starczewska i J. Krzyżkiewicz. Z badań fizyko chemicznych nad mieszankami spirytusowymi VI. Przemysł Chem. **14** 457 (1930)

7. W. Świętosławski i St. Bąkowski. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi VII. Przemysł Chem. **14** 481 (1930).

8. W. Świętosławski, J. Pfanhauser i S. Bąkowski. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi VIII. Przemysł Chem. **14** 479 (1930)

9. W. Świętosławski i B. Karpiński. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi IX. Przemysł Chem. **14** 501 (1930)

10. W. Świętosławski, T. Kaliński i B. Karpiński. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi X. Przemysł Chem. **14** 513 (1930).

11. W. Świętosławski, S. Bąkowski i B. Karpiński. Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi XI. Przemysł Chem. **14** 518 (1930).

12. W. Świętosławski i S. Bąkowski. Z badań nad prędkością parowania cieczy z rozgrzanej powierzchni platynowej. Ex. Bull. de l'Acad. Pol. Sci. et Let. (1930)

13. B. Karpiński. O gęstościach mieszanin alkoholu etylowego z produktami destylacji ropy naftowej. Przemysł Chem. **16** 1, (1932)

14. B. Karpiński. Wpływ alkoholu etylowego na punkty zapłonienia benzyny. Przemysł Chem. **16** 25 (1932).

Różne.

1 i 2. W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży O brykietowaniu miału węglowego bez użycia lepiszcza. Przemysł Chem. **13** 2—12, 40—49 (1929) i Ober-

schles. Berg- Hüttenm. Ver. **68** 2—7, 58—63, 114—118 (1929)

3. W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży. II. Brykietowanie miału półkoksowego i koksowego z użyciem węgla jako środka wiążącego. Przemysł Chem. **13** 465—472 (1929)

4. W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży. Antwort auf den vorstehenden Artikel des Herrn Dr R. Uloth. Oberschles. Berg- Hüttenm. Ver. **69** 249—254 (1930).

5. W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży. Brikettieren von Halbkoks - oder Koksstaub mit Kohle als Bindenmittel. Oberschles. Berg- Hüttenm. Ver. **69** (1930)

6. W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży. Briquetting of Coal Slack Without the Use of a Binder. Fuel **9** 421—439 (1930).

7. W. Świętosławski i S. Rosiński. Przyczynek do poznania ciepła krzepnięcia cementu. Przemysł Chem. **18** 590—94, (1934).

8. W. Świętosławski. O kalorymetrze przepływowym do badania ciepła krzepnięcia cementu. Przemysł Chem. **19** 183—186 (1935).

9. W. Świętosławski. Ueber ein Labyrynth—Strömungskalorimeter zur Messung der Erhärtungswärme von Zementen. Annal. de l'Ac. Sc. Techn. Varsovie III 69 (1936)

10. W. Świętosławski i H. Starczewska. O wpływie pewnych poprawek na wynik pomiarów ciepła spalania związków organicznych. Roczniki Chem. **8** 195 (1928).

11. W. Świętosławski i H. Starczewska. O wpływie pewnych poprawek na wyniki pomiarów ciepła spalania substancyj organicznych. Ex. du Bull. de l'Acad. Pol. Sc. et Let. 85 (1928).

12. J. Krzyżkiewicz. Projekt Tablicy Normalizacyjnej gazów technicznych palnych. Sprawozdanie P. K. N. kwiecień 1930 Przemysł Chem. **14** 345 (1930).

13. J. Krzyżkiewicz. Porównanie pomiarów ciepła spalania cieczy indywidualnych i mieszanin w kalorymetrze Junkersa i bombie kalorymetrycznej. Przemysł Chem. **18** 450 (1930).

14. J. Krzyżkiewicz. Oznaczanie ciepła spalania gazów przemysłowych. Gaz i Woda **XII** 160 (1932).

15. H. Narkiewicz. Oznaczanie pyłu i wilgoci w gazie wielkopiecowym. Hutnik 565 (1931).

16. M. Grochowski. Nowy aparat do szybkiego i dokładnego oznaczania ciężarów właściwych cieczy. Przemysł Chem. **13** 387 (1929).

17. J. Dubois. Otrzymywanie półkoksu formowanego z torfu z użyciem lepiszcza. Warszawa 1933.

18. J. Krzyżkiewicz. Zadania i potrzeby gazownictwa krajowego. Polska Gosp. **40** (1937)

19. J. Pomorski. Badania efektów cieplnych procesów krzepnięcia cementów. Przemysł Chem. **21** 197 (1937)

20. K. Hołowiecki. Łatwo cechowalny przyrząd laboratoryjny do pomiaru ilości pary. Przemysł Chem. **21** 297 (1937).

21. K. Hołowiecki Odbarwianie naturalnych żywic ekstrahowanych. Przemysł Chem. **22** 66 (1938)

22. B. Więcławek. Badania nad otrzymaniem materiałów pędnych ze smoły niskotemperaturowej. Przemysł Chem. **22** 206 (1938).

Patenty polskie.

Działu Węglowego oraz Działu Węgla Aktywowanego i Mas Chłonnych Chemicznego Instytutu Badawczego.

1. Przyrząd do dokładnego oznaczania temperatury zapalania się ciał stałych palnych. Nr. 10088.
2. Sposób wytwarzania koksu Nr. 22760,
3. Sposób wytwarzania koksu hutniczego Nr. 18787,
4. Sposób wytwarzania koksu. Nr. 13292,
5. Sposób otrzymywania koksu z półkoksu i paku. Nr. 13207,
6. Sposób brykietowania miału półkoksowego lub koksowego u użyciem miału węglowego jako lepiszcza. Nr. 11742,
7. Sposób brykietowania miału półkoksowego i koksowego z użyciem węgla jako lepiszcza. Nr. 11741,
8. Sposób brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza. Nr. 11740,
9. Sposób brykietowania miału węglowego z użyciem małych ilości paku jako lepiszcza. Nr. 23150,
10. Brykietowanie miału koksowego i półkoksowego z miałem węglowym i pozostałością od destylacji smoły jako lepiszczami. Nr. 12438,
11. Elektryczne oddzielanie dymów, pyłów bakterii. Nr. 8520,
12. Sposób częściowego usuwania tlenku węgla z gazów technicznych, zwłaszcza z gazu świetlnego. Nr. 20814,
13. Sposób aktywowania powierzchni naczyń szklanych, pireksowych i podobnych

w celu usunięcia przegrzewania cieczy i ułatwienia parowania. Nr. 11105,

14. Sposób rozdzielania cieczy przez destylację i urządzenie do wykonywania tego sposobu Nr. 20899,

15. Wytwarzanie wysokoaktywowanych węgli z węgli kopalnych. Nr. 16246,

RÉSUMÉ

L'auteur donne un aperçu concis de l'activité technologique de M. W. Świętosławski, en premier lieu de celle dans le domaine de la chimie de la houille; annexée se trouve une bibliographie détaillée des travaux de M. W. Świętosławski ayant trait à cette question.

O przydatności drewna buka do przeróbki chemicznej

Sur l'utilité du bois de hêtre aux traitements chimiques

Mgr. Julia BARTKIEWICZ

Zakład Chemii Ogólnej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego

Nadeszło 18 października 1938

Praca niniejsza wiąże się w pewnym stopniu z pracą wykonaną nad ogólną charakterystyką chemiczną porównawczą drewna buka normalnego oraz wykazującego pewne zmiany, wyrażające się w powstawaniu zabarwionych stref na przekroju poprzecznym pnia.

Tę drugą pracę powierzył mi Instytut Badawczy Lasów Państwowych w Warszawie, a impulsem do niej stały się szkody mrozowe, jakie wystąpiły w drzewostanach bukowych (również grabowych i jodłowych) po niebywale ostrej zimie 1928/29 r. Wymieniona praca zostanie ogłoszona drukiem jako wydawnictwo I. B. L. P.

Wśród przyczyn powstawania zabarwionych stref na przekroju poprzecznym pnia wymienia się:

1) Samoobronę drewna przed grzybami, powodującą zjawisko podobne do normalnego stwardzielowania drewna i określane mianem fałszywej twardzieli (*Rotkern*).

2) Wpływ oddziaływania zbyt silnych i długotrwałych mrozów, powodujący zjawisko t. zw. zamrozi (*Frostkern*).

Wyniki badań przeprowadzonych nad ogólną charakterystyką chemiczną porównawczą stwierdzają brak istotnych różnic w składzie chemicznym drewna bukowego normalnego oraz obarczonego zamrozią i fałszywą twardzielą.

Wyniki te skłoniły mnie w następstwie do podjęcia badań nad:

1) Wykryciem ewentualnych różnic w konstytucji chemicznej drewna buka normalnego i obarczonego zamrozią oraz fałszywą twardzielą.

2) Wykazaniem, czy i w jakim stopniu zjawiska zamrozi oraz fałszywej twardzieli ograniczają przydatność drewna buka do chemicznej przeróbki.

Badania przeprowadzono na wyrzynkach drewna bukowego z osobników około stuletnich, pochodzących z 4 różnych okręgów bukowych Polski (Darzlubie, Peczeniżyn, Muszyna, Zagnańsk), w czym 12 wyrzynków drewna bukowego obarczonego zamrozią i fałszywą twardzielą po 3 z każdego okręgu oraz 3 wyrzynki drewna bukowego normalnego dla celów porównawczych.

Próbki do badań przygotowano z wyrzynków dwumetrowej długości. Z każdego wyrzynka wyodrębniono 4 strefy, w czym 2 strefy koncentryczne, które możnaby uważać bądź za 2 strefy koncentryczne fałszywej twardzieli, bądź też za strefę fałszywej twardzieli i ewentualnej starej zamrozi; trzecią strefę potraktowano jako t. zw. „nową zamróź" i wreszcie 8 ostatnich słoi rocznych (licząc od zimy 1928/29 r.) potraktowano jako strefę zdrowego bielu.

Drewno normalne podzielono na strefy odpowiadające strefom zabarwionym w drewnie z zamrozią i fałszywą twardzielą.

Materiał do badań używano bądź w postaci trocin, bądź też beleczek graniastosłupowych o wymiarach 1·1·5 cm.

Pierwszą serię doświadczeń przeprowadzono pod kątem widzenia ewentualnych różnic w konstytucji chemicznej drewna buka normalnego i z zamrozią oraz fałszywą twardzielą.

Punktem wyjścia dla tych badań stały się współczesne poglądy na istotę substancji tworzącej drewno. W myśl tych poglądów substancja tworząca drewno nie jest już mieszaniną chaotyczną. Jedni badacze z H. Wislicenusem[1]) na czele zakładają, że drewno jest produktem koloidalno-adsorpcyjnej syntezy. Inni z E. Schmidtem[2]) na

[1]) H. Wislicenus. Cellulosechem. **4,** 47, (1921). Kolloid Z. **10,** 209—233 (1920).
H. Wislicenus: Naturwissenschaften **18,** 387, 1930.

[2]) E. Schmidt i tow. Naturwissenschaften **18,** 737, (1930) E. Schmidt. Cellulosechem. **12,** 66, (1931).

czele zakładają istnienie substancji szkieletowej, będącej produktem zestryfikowania czystej celulozy i kwasu glukuronowego, który znów dalej estryfikuje się z pentozami i heksozami, względnie pentozanami i heksozanami (hemicelulozami).

Oba założenia nie pozostają w sprzeczności ze sobą, a W i s l i c e n u s zakłada nawet możliwość występowania substancji szkieletowej w charakterze adsorbenta.

Od chwili kiedy E. S c h m i d t[3]) zdołał wykazać dla substancji szkieletowej drewna buka różnego wieku stosunki stechiometryczne głównych składników, wyniki jego badań zyskały na znaczeniu[4]).

W otrzymanej z drewna buka różnego wieku substancji szkieletowej E. S c h m i d t wykazał całoliczbowe stosunki trzech bezwodników glukozy w celulozie do jednego bezwodnika ksylozy w t.zw. trudno rozpuszczalnym ksylanie (silniej związanym z celulozą) 3 $C_6H_{10}O_5$: 1 $C_5H_8O_4$

W ślad za badaniami E. S c h m i d t a potwierdzili ten stosunek R. R u n k e l i G. L a n g e[5]) również dla drewna buka ale za pomocą innej metody.

Opierając się na wynikach powyższych badań, posiadających już dzisiaj niewątpliwie duże znaczenie, postanowiono sprawdzić stałość całoliczbowego stosunku bezwodników w celulozie i ksylanie, dla drewna bukowego normalnego oraz drewna z t. zw. zamrozią i fałszywą twardzielą.

Uczyniono to jednak w drodze postępowania odmiennego od E. S c h m i d t a i innych badaczy.

Składało się ono z trzech różnych faz kolejnych, z których pierwsza obejmowała działanie silnie selekcyjne w stosunku do składników ligniny, a tylko bardzo słabe w stosunku do pentozanów (heksozany przechodziły w tej fazie do roztworu). Faza ta obejmowała sześciokrotne łagodne chlorowanie trocin oraz wymywanie ich po każdorazowym chlorowaniu roztworem siarczynu sodu i wodą gorącą. Otrzymany w ten sposób preparat nazwano „surową substancją szkieletową".

Tablica 1 podaje wydajności tego prepa-

[3]) Cellulosechem. 11, 50, 68, (1930).

[4]) E. S c h m i d t. Naturwissenschaften 18, 734, (1930) — Cellulosechem. 12, 66, (1931).

	Osobniki normalne			Osobniki z zamrozią i fałszywą twardzielą					
	0_1	0_2	0_3	I_1	I_2	I_3	II_1	III_1	IV_1
Tablica 1. Wydajność „surowej celulozy" w procentach absolutnie suchego drewna									
Biel	66,51	65,20	66,55	67,40	67,31	67,26	66,81	68,64	65,95
Nowa zamróź	66,99	65,13	65,86	64,81	64,72	66,60	69,99	68,21	64,44
Stara zamróź	65,89	65,59	65,24	67,43	66,59	65,87	67,22	65,99	64,05
Fałszywa twardziel . .	66,85	64,60	64,69	66,28	63,69	63,19	69,95	64,03	63,04
Tablica 2. Łatwo rozpuszczalna część pentozanów w „surowej substancji szkieletowej" w procentach absolutnie suchego drewna.									
Biel	5,45	4,38	5,15	6,49	5,97	—	5,58	7,16	6,81
Nowa zamróź	6,12	4,54	5,04	7,39	6,34	—	7,46	6,64	6,89
Stara zamróź	10,26	10,17	9,48	8,84	8,53	—	6,45	3,39	—
Fałszywa twardziel . .	6,11	7,01	7,39	10,36	6,31	—	7,62	8,89	—
Tablica 3. „Trudno rozpuszczalny ksylan" w „surowej substancji szkieletowej" w procentach absolutnie suchego drewna.									
Biel	13,19	12,89	13,39	12,71	12,86	—	13,00	13,41	12,37
Nowa zamróź	12,91	13,00	13,23	12,01	12,90	—	14,20	14,11	13,17
Stara zamróź	11,56	11,31	11,84	13,91	13,17	—	14,85	13,85	—
Fałszywa twardziel . .	13,23	12,00	12,11	12,70	13,13	—	15,63	12,92	—
Tablica 4. Czysta celuloza w procentach absolutnie suchego drewna.									
Biel	47,87	47,93	48,01	48,20	48,48	—	48,23	48,07	46,77
Nowa zamróz	47,96	47,59	47,59	45,41	45,48	47,81	48,33	47,46	44,38
Stara zamróź	44,07	44,11	43,92	44,68	44,89	44,78	45,92	48,75	42,22
Fałszywa twardziel . .	47,51	45,59	45,19	43,22	44,25	43,96	46,70	42,22	40,99
Tablica 5. Stosunek „trudno rozpuszczalnego ksylanu" do czystej celulozy.									
Biel	1 : 3,019	1 : 3,030	1 : 2,928	1 : 3,090	1 : 3,072	—	1 : 3,023	1 : 2,921	1 : 3,081
Nowa zamróź	1 : 3,027	1 : 2,983	1 : 2,931	1 : 3,081	1 : 2,873	—	1 : 2,773	1 : 2,741	1 : 2,746
Stara zamróź	1 : 3,106	1 : 3,178	1 : 3,022	1 : 2,617	1 : 2,777	—	1 : 2,519	1 : 2,868	—
Fałszywa twardziel . .	1 : 2,926	1 : 3,096	1 : 3,041	1 : 2,773	1 : 2,746	—	1 : 2,435	1 : 2,663	—

ratu, uzyskane dla poszczególnych stref. Druga faza obejmowała działanie selekcyjne względem „łatwo rozpuszczalnej" części pentozanów, polegające na kolejnym traktowaniu „surowej substancji szkieletowej" 0,2%-ym roztworem ługu sodowego o 35° aż do momentu ustalenia się wagi.

Tablica 2 podaje zawartość „łatwo rozpuszczalnych" pentozanów, pozostałych jeszcze w „surowej substancji szkieletowej".

I wreszcie w fazie trzeciej oznaczano i usuwano ksylan, związany silniej z celulozą.

Działanie tej fazy polegało na kolejnym traktowaniu preparatu uzyskanego w fazie drugiej 5%-ym roztworem wodorotlenku sodu o 50° aż do momentu uzyskania celulozy wolnej od pentozanów.

Otrzymane tą drogą ilości ksylanu silniej związanego z celulozą oraz ilości celulozy wyrażone w procentach absolutnie suchej masy drewna (tablice 3 i 4) i dzielone przez odpowiednie ciężary równoważnikowe 132 i 162 stanowiły podstawę do wyliczenia stosunku 3 $C_6H_{10}O_5$: 1 $C_5H_8O_4$.

Wyniki otrzymane dla powyższego stosunku są ciekawe.

Oto dla drewna normalnego stałość całoliczbowego stosunku trzech bezwodników glukozy w celulozie do jednego bezwodnika ksylozy w ksylanie związanym z celulozą potwierdza się w całej rozciągłości. Stałość tego stosunku zachowuje się również i dla drewna zdrowego bielu w poszczególnych wyrzynkach drewna z zamrozią i fałszywą twardzielą.

Natomiast stałość tego całoliczbowego stosunku zanika dla stref zamrozi i fałszywej twardzieli.

Wyniki tych doświadczeń wskazują na pewne zmiany w konstytucji chemicznej drewna buka, obarczonego zamrozią i fałszywą twardzielą, w porównaniu z drewnem normalnym; zmiany te nie obejmują jednak strefy zdrowego bielu. Poza tym zmiany te wydają się naogół mniejsze dla późniejszych stref fałszywej twardzieli oraz dla zamrozi. W wyniku doświadczeń nad składem chemicznym i konstytucją chemiczną zbadanego materiału wyłaniają się następujące konkluzje:

1) Zarówno szkody mrozowe, jak i walka organizmu drzewnego z grzybami, poprzedzająca powstanie fałszywej twardzieli, nie powodują istotnych zmian w chemicznym składzie drewna buka.

Zaznacza się tu jedynie dla drewna zamrozi i fałszywej twardzieli wzrost leukozwiązków barwników roślinnych i garbników, które w zetknięciu z powietrzem tworzą barwne produkty utleniania i kondensacji. Poza tym zaznacza się jeszcze nieco większy wzrost zawartości pentozanów oraz ligniny w kierunku dośrodkowym pnia u osobników obarczonych zamrozią i fałszywą twardzielą w porównaniu z drewnem normalnym.

2) Zaobserwowane zmiany, dotyczące konstytucji chemicznej drewna zamrozi i fałszywej twardzieli, należy prawdopodobnie uważać za pewnego rodzaju naruszenie równowagi, a nie za rozkład drewna.

3) W każdym razie przed przekroczeniem granicy, uwarunkowanej w przypadku fałszywej twardzieli stopniem zaatakowania przez grzyby, a w przypadku zamrozi stopniem uszkodzeń, powodujących w następstwie zmiany fizjologiczne w organiźmie drzewnym, można mówić jedynie o zmianach w drewnie, ale nie jego rozkładzie.

Powyższe wyniki skłoniły mnie do przeprowadzenia doświadczeń, mających na celu wykazanie czy i w jakim stopniu zjawiska zamrozi i fałszywej twardzieli ograniczają przydatność drewna buka do chemicznej przeróbki.

W doświadczeniach tych zajęto się z jednej strony otrzymywaniem octu drzewnego, z drugiej zaś otrzymywaniem celulozy z drewna buka normalnego i obarczonego zamrozią oraz fałszywą twardzielą.

W celu sprawdzenia czy zjawiska zamrozi oraz fałszywej twardzieli wpływają niekorzystnie na wydajność kwasu octowego przeprowadzono szereg destylacyj poszczególnych stref drewna bukowego normalnego i z zamrozią oraz fałszywą twardzielą.

Aby móc uchwycić ewentualne różnice, opracowano uprzednio metodę ilościowego oznaczania produktów destylacji, biorąc za podstawę do niej destylację drewna w środowisku ciekłym. Metodę tę opracowano na propozycję prof. dr W. D o m i n i k a.

Posługując się tą metodą przeprowadzono cały szereg destylacyj, oznaczając w każdym wypadku ilości następujących produktów: kwasu octowego, węgla drzewnego i gazu. Abstrahując od tego, że wydajności kwasu octowego przy destylacji drewna w środowisku ciekłym są nieomal dwukrotnie większe od ilości uzyskiwanych w procesie zwykłej destylacji, co oczywiście tłumaczy się możnością regulowania temperatury dzięki stłumieniu efektu cieplnego okresu egzotermicznego rozkładu drewna przy pomocy środowiska ciekłego o dużej pojemności cieplnej, widzimy, że wydajności kwasu octowego otrzymane z poszczególnych stref drewna normalnego i z zamrozią oraz fałszywą twardzielą nie różnią się prawie zupełnie od siebie; zaznacza się tu jedynie słabo zwiększenie wydajności kwasu octowego przy posuwaniu się w kierunku dośrodkowym pnia, co wiąże się zapewne ze

Tablica 6. Destylacja drewna. Kwas octowy, węgiel drzewny w procentach absolutnie suchego drewna; gaz w litrach na 100 g drewna absolutnie suchego.

	Drewno normalne Wyrzynek 0_1			Drewno z zamrozią i fałszywą twardzielą Wyrzynek II_1		
	Kwas octowy	Węgiel drzewny	Gaz	Kwas octowy	Węgiel drzewny	Gaz
Biel	9,65	30,17	10,65	10,39	30,14	11,00
Nowa zamróź	10,72	30,09	12,19	10,64	30,55	12,11
Stara zamróź	10,89	29,52	12,07	11,02	29,32	11,90
Fałszywa twardziel	10,77	29,30	11,14	10,95	29,80	11,33

Tablica 7. Charakterystyka czystej celulozy.

	Drewno normalne Wyrzynek 0_1					Drewno z zamrozią i fałszywą twardzielą Wyrzynek II_1				
	α celuloza	β celuloza	γ celuloza	popiół	lignina	α celuloza	β celuloza	γ celuloza	popiół	lignina
Biel	89,3	2,0	8,7	0,13	0,48	89,9	1,9	8,2	0,17	0,57
Nowa zamróź	90,0	2,1	7,9	—	0,52	89,9	2,0	8,1	0,21	0,57
Stara zamróź	87,9	2,3	9,8	0,21	0,61	88,2	2,4	9,4	0,23	0,59
Fałszywa twardziel	88,7	2,3	9,0	0,19	0,58	88,5	2,6	8,9	0,22	0,58

zwiększeniem się w tym kierunku wydajności ligniny.

Dotyczy to jednak zarówno drewna normalnego, jak i obarczonego zamrozią oraz fałszywą twardzielą.

Otrzymane wyniki wskazują dobitnie na to, że przy użytkowaniu drewna dla celów destylacji niema żadnej różnicy pomiędzy drewnem buka normalnego, a obarczonego zamrozią i fałszywą twardzielą. (Tablica 6).

Aby odpowiedzieć na pytanie, czy i w jakim stopniu zjawiska zamrozi i fałszywej twardzieli ograniczają przydatność drewna buka do celów otrzymywania celulozy, zwrócono uwagę z jednej strony na wydajność czystej celulozy, uzyskanej w doświadczeniach serii I, z drugiej zaś na stopień czystości tej celulozy.

Wyniki zamieszczone w tablicy 4 wskazują na to, że wydajność czystej celulozy dla poszczególnych stref drewna zarówno normalnego jak i obarczonego zamrozią oraz fałszywą twardzielą, różni się w granicach nie przekraczających paru procentów.

A dalej: celuloza otrzymana z poszczególnych stref osobników normalnych oraz obarczonych zamrozią i fałszywą twardzielą poddana bliższej charakterystyce nie wykazuje żadnych różnic tak co do stosunku α, β i γ-celulozy, jak również i co do zawartości popiołu oraz ligniny (tablica 7).

W danych warunkach oczyszczania zawartość α-celulozy wynosi prawie 90% pozatem celuloza ta okazała się wolna od pentozanów. Celuloza ta nadto charakteryzuje się bardzo niewielką zawartością popiołu i ligniny.

Powyższe dane pozwalają przypuszczać, że odpowiednio dobrane warunki oczyszczania dadzą możność otrzymywania z drewna buka celulozy, nadającej się do dalszej przeróbki chemicznej, także na octan.

Pozostaje to zresztą w zgodzie z badaniami, ogłaszanymi ostatnio w literaturze fachowej.

F. Olsen[6]) w swojej pracy nad otrzymywaniem i oczyszczaniem celulozy z drzew iglastych i liściastych podaje rezultaty uzyskane w drodze oczyszczania celulozy drzewnej i zastosowania jej w następstwie do otrzymywania pochodnych celulozy, a zwłaszcza octanu.

Zgodnie z tymi rezultatami celuloza drzewna, odpowiednio oczyszczona, charakteryzuje się następującymi danymi: zawartość α-celulozy 99%, zawartość pentozanów 1,5%, strata na wadze przez rozpuszczenie w 7,14%-wym roztworze NaOH 2%. Jednocześnie lepkość tej celulozy może być utrzymana, stosownie do życzenia, na bardzo wysokim poziomie, nawet wyższym niż lepkość celulozy bawełnianej. Poza tym aktywność odpowiednio oczyszczonej celulozy drzewnej jest bardzo wysoka, jak na to wskazuje szybkość i równomierny przebieg reakcji acetylowania oraz przejrzystość i dobry kolor otrzymywanego osadu octanu.

W tych warunkach zastosowanie odpowiednio oczyszczonej celulozy drzewnej w przemysłach włókienniczym, lakierów, błon itp. nie natrafia już na żadne trudności.

[5]) Cellulosechem. 12, 7, 185—200 (1931).
[6]) Fred Olsen. Ind. Eng. Chem. 30, str. 524 (1938).

Przy zastosowaniu otrzymanego octanu do wyrobu przędziwa odznacza się ono zarówno odpowiednią mocą jak i pożądaną giętkością oraz innymi dodatnimi cechami.

Możliwość utrzymania wysokiego stopnia lepkości pozwala na otrzymywanie doskonałych lakierów. Otrzymywane zaś błony odznaczają się pożądaną mocą i giętkością oraz taką przezroczystością, że sporządzane w grubości ok. 0,007 cala mogą być używane na filmy fotograficzne. We wszystkich tych przypadkach dobrze oczyszczona celuloza drzewna daje się z powodzeniem porównać z celulozą bawełnianą, a pod niektórymi względami nawet przewyższa tę ostatnią. O postępach w tej dziedzinie świadczy zresztą dostatecznie wielki w ostatnich latach rozwój przemysłu sztucznego włókna, otrzymywanego z celulozy drzewnej w drodze chemicznej.

W pracy niniejszej zajmowano się celulozą z drewna bukowego w przewidywaniu ewentualnej konieczności użytkowania drewna buka na innej drodze niż dotąd, tego drewna, które jest w znacznej mierze opanowane przez t.zw. zamróź i fałszywą twardziel i wskutek tego posiada ograniczoną przydatność użytkową do mechanicznej przeróbki.

Z dotychczasowych badań nad otrzymywaniem i oczyszczaniem celulozy drzewnej aż do momentu przydatności jej do dalszej przeróbki chemicznej wiadomo, że zupełnie zadowalające rezultaty otrzymuje się w przypadku stosowania drewna takich drzew iglastych jak jodła, sosna itp. oraz wielu twardych jak osika, klon, brzoza itp.

Wiadomo też, że biel przewyższa w tym względzie drewno przyrdzenne.

Biorąc pod uwagę to ostatnie oraz fakt stwardzielowania drewna buka pod wpływem bodźców zewnętrznych (buk nie jest ani typowym drzewem twardzielowym ani też typowym drzewem bielastym), wyodrębniano i oczyszczano celulozę z drewna zarówno normalnego, jak i wykazującego zmiany w postaci t. zw. zamrozi i fałszywej twardzieli. Otrzymane wyniki nie wskazują na to, aby wyżej wymienione zjawiska wpływały na ograniczenie przydatności drewna buka dla celów otrzymywania celulozy, nadającej się do dalszej przeróbki chemicznej.

RÉSUMÉ.

L'auteur à étudié le problème de l'adaptation du bois de hêtre au traitement chimique, consideration prise aussi bien du bois normal que du bois sujet à certains changements dus à des influences extérieures (p. ex. la réaction de l'organisme du bois contre les parasites, l'influence des gelées fortes et durables), qui se manifestent par l'apparition de zones colorées concentriques dans le profil transversal du bois. Les recherches ont poursuivi les deux buts suivants:

1. Celui de découvrir les différences possibles de la structure chimique du bois normal et de celui oû apparaissent les changements que nous venons de citer. L'absence de changements positifs dans la constitution chimique de ces bois a pu être démontrée. Les résultats de ces recherches paraîtrons dans un ouvrage qui sera publié par „l'Institut des Recherches des Forêts Domaniales".

2. Celui d'établir si les sus-dits changements limitent l'utilité du bois au traitement chimique et à quel degré.

Les dernières expériences ont prouvé que:

La stabilité du rapport total des 3 anhydrides du glucose dans la cellulose à l'anhydride du xylose dans. le xylose repulsif à la solubilité c'est à dire plus lié avec la cellulose, existe dans toute son étendu pour le bois normal, mais elle disparait dans les bois ayant subi les changements précités.

En ce qui concerne l'utilisation du bois de hêtre pour la distillation, aucune differenéce entre le bois normal et celui sujet à ces changements n'a pas été constatée.

Les sus-dites affectations du bois ne limitent pas l'utilité du hêtre pour en obtenir une cellulose propre aux traitements chimiques postérieurs.

Azeotropowa metoda odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu. II. Próby w skali półtechnicznej.

La méthode azéotropique de déhydratation de l'alcool au moyen du chlorure de méthylène. II. Essais à l'échelle sémitechnique.

S. BĄKOWSKI i E. TRESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy. Oddział Spirytusowy

Komunikat 99.

Nadeszło 15 października 1938

W poprzednim artykule[1]) podaliśmy zasadę metody odwadniania spirytusu i opisaliśmy doświadczenia laboratoryjne. Równolegle z nimi wykonano próby półtechniczne których opis stanowi treść niniejszej publikacji. Ponieważ zebrany materiał doświadczalny był bardzo obszerny, przy opisie uwzględniono jedynie próby najbardziej typowe, które dały pozytywne wyniki.

[1]) S. Bąkowski i E. Treszczanowicz. *Azeotropowa metoda odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu.* Przemysł Chem. **22**, 211—227 (1938).

Odwadnianie spirytusu w sposób ciągły z zawracaniem chlorku metylenu na środek kolumny w pobliżu denka zasilanego.

Aparatura. Aparatura półtechniczna, zaprojektowana przez nas i stosowana do odwadniania składała się z kolumny odwadniającej, skraplacza, automatycznego rozdzielacza i chłodnicy. (rycina 1).

Kolumna *KO* średnicy 200 mm i wysokości 2 m posiadała 20 denek. Liczbę denek wyznaczono graficznie w sposób podany w poprzednim artykule [2]). Na każdym denku znajdował się sztuciec zaślepiony korkiem, służący do spuszczania cieczy z półki, do wkręcenia pochwy z termometrem lub do podłączenia przewodu.

Kub kolumny stanowił kociołek miedziany zaopatrzony w płynowskaz, rurę przelewową z manometrem i ogrzewany za pomocą palnika gazowego. Z zewnątrz, w celu izolacji, kociołek był osłonięty płaszczem blaszanym i azbestowym z rurą do odprowadzania gazów spalinowych. Skraplacz *Sk* rurkowy posiadał powierzchnię chłodzącą ok. 2 m^2. Rozdzielacz *R* był to szklany klosz pojemności 2,5 l z dwiema oprawami brązowymi, śrubunkiem do przesuwania rurki regulującej poziom warstw cieczy i służącej do odprowadzania górnej warstwy oraz przewodem w kształcie litery *S* do odprowadzania warstwy dolnej. Zbiornik do spirytusu posiadał płynowskaz do odczytywania objętości cieczy.

Cała aparatura ustawiona była na konstrukcji, składającej się z dwóch kolumn, z belek dwuteowych, podestów i drabinki, umożliwiających łatwy dozór i obsługę.

Próba szczelności aparatu i sprawności kolumny.

Po zmontowaniu aparatu przeprowadzono próbę szczelności. W tym celu z butli doprowadzono do aparatu dwutlenek węgla w ten sposób, by ciśnienie mierzone na manometrze rtęciowym *M* wynosiło ok. 160 mm Hg, po czym obserwowano spadek tego ciśnienia.

Próbę sprawności wykonano celem ustalenia maksymalnej dopuszczalnej szybkości par w kolumnie. Wielkość ta zależy od szeregu czynników, a mianowicie średnicy kolumny, odległości między półkami, wysokości słupa cieczy na półce i zanurzenia kapsli. Szybkość liniowa par, podawana przez różnych autorów waha się w bardzo szerokich granicach. W celu wybrania optymalnych warunków pracy dla naszej kolumny, wykonano na niej destylację spirytusu 50°, otrzymując wodę i rektyfikat. Pracowano bez powrotu, stopniowo powiększając odbiór. Moc rektyfikatu, która wynosiła początkowo 95°, po przekroczeniu odbioru 30 l/h zaczęła szybko opadać, co wskazywałoby, że maksymalna dopuszczalna szybkość par w kolumnie wynosiła 0,0048 m^3/sek, czyli szybkość liniowa 0,15 m/sek licząc na całkowity przekrój kolumny. Liczbę tę przyjęto następnie do obliczeń wydajności kolumny, pracującej jako kolumna odwadniająca.

Sposób prowadzenia procesu odwadniania.

Przed uruchomieniem aparatu wszystkie zamknięcia hydrauliczne kolumny wypełniano spirytusem i chlorkiem metylenu. Rozdzielacz wypełniano do połowy chlorkiem metylenu, a jako górną warstwę wlewano odpowiednią ilość wody. Dolne półki oraz kub kolumny zapełniano spirytusem przeznaczonym do odwadniania, po czym rozpoczynano ogrzewanie. Równocześnie przez rozdzielacz stopniowo wprowadzano na kolumnę chlorek metylenu w takiej ilości, by po zalaniu aparatu cieczą na poszczególnych półkach ustaliły się temperatury odpowiadające w przybliżeniu obliczonym teoretycznie.

Przez dodawanie lub usuwanie części chlorku metylenu osiągano odchylenia od tych temperatur w pożądanym kierunku. Ponieważ początkowo spirytus odbierany przez butelkę *17* i przewody *18* i *19* był uwodniony, zawracano go na aparat aż do otrzymania spirytusu odpowiedniej mocy. Odtąd rozpoczynano normalnie zasilać kolumnę świeżym spirytusem. Spirytus ten, mocy 96,5°, doprowadzano ze zbiornika *Zb. SU* przewodem *1*, przez kurek *2*, wykalibrowaną latarkę pomiarową L_1 i przewód *3* na odpowiednią półkę kolumny. Chlorek metylenu kierowano częściowo jako powrót na górne denko kolumny, częściowo zaś na jedno z denek, znajdujących się w pobliżu denka zasilanego spirytusem. Opisana tu aparatura różni się od aparatury przedstawionej na rycinie 1 tylko tym, że spirytus i chlorek metylenu doprowadzano na kolumnę oddzielnie. Pary heteroazeotropu dwuskładnikowego chlorek metylenu—woda odchodziły przewodem *5* do skraplacza *Sk*, kondensat z *Sk* przez butelkę *6* do rozdzielacza *R*, gdzie mieszanina dwuskładnikowa ulegała rozwarstwieniu. Warstwę górną, zawierającą głównie wodę z niewielką ilością rozpuszczonego w niej chlorku metylenu przez przewód *7* i *8* odbierano do zbiornika *Zb. W*.

Warstwę dolną, zawierającą głównie chlorek metylenu z niewielką ilością rozpuszczonej w nim wody, kierowano częściowo jako powrót: przez przelew, latarkę L_3 i przewód *10* na najwyższą półkę kolumny, częściowo zaś na jedną z półek w pobliżu półki zasi-

[2]) l. c. str. 218.

lanej: przez latarkę pomiarową L_4, przewód *13*, latarkę L_2 itd. Spirytus odwodniony spływał na dół do kuba *K*, skąd odbierano go w postaci cieczy przez butelkę *17*, przewód *18*, wężownicę chłodnicy *C* do zbiornika spirytusu odwodnionego *Zb. SO.* Uwzględniając przekrój kolumny oraz maksymalną szybkość liniową par, obliczono, że maksymalna szybkość objętościowa przepływu może wynosić 16,9 m^3/h, co odpowiada 0,663 mola na godzinę.

Na podstawie wyników poprzednich badań nad odwadnianiem za pomocą chlorku metylenu w skali laboratoryjnej obliczono, że stosunek wielkości powrotu do wielkości destylatu powinien wynosić 0,5 [3]).

Ponieważ maksymalna „przelotność" kolumny wynosiła, jak to wynika z poprzednich obliczeń, 0,663 mol/h co odpowiada sumie wielkości powrotu i destylatu, na powrót przypada 0,221 mol/h, na destylat zawracający na środek kolumny 0,442 mol/h.

W zależności od ilości destylatu wchodzącego na kolumnę w pobliżu półki zasilanej pozostaje ilość usuwanej ze spirytusu wody. Ponieważ każde 4,21 mola chlorku metylenu zabiera 0,3 mola wody, stąd dla spirytusu mocy 96,5°, który na każde 2,06 mola alkoholu zawiera 0,3 mola wody, szybkość zasilania kolumny średnicy 200 mm winna wynosić 12,1 l/h. Otrzymywanoby przy tym 11,7 l/h spirytusu odwodnionego oraz 0,5 l/h wody. Równocześnie dopływ chlorku metylenu na środek kolumny powinien wynosić około 26,4 l/h, powrót na górne denko 13,2 l/h.

Podczas odwadniania regulowano: 1° ogrzewanie kuba, orientując się według ciśnienia na manometrze *M* oraz wielkości przepływu chlorku metylenu jako zasilania i jako powrotu na kolumnę;—2° ilość chlorku metylenu, znajdującą się w obiegu na podstawie temperatur na odpowiednich półkach kolumny;—3° zasilanie spirytusem.

Kontrola przebiegu procesu polegała na pomiarze: 1° ilości doprowadzanego na kolumnę spirytusu uwodnionego oraz ilości odbieranego spirytusu odwodnionego i wody; 2°, ilości cieczy przepływających w różnych punktach aparatury;—3° mocy otrzymywanego spirytusu odwodnionego.

Ilość doprowadzanego na godzinę spirytusu określano na podstawie różnicy poziomów w zbiorniku *Zb. SU.* Ilość odbieranego spirytusu odwodnionego odczytywano z poziomu cieczy w zbiorniku *Zb. SO.*

Latarki wziernikowe L_2 i L_3 oraz latarki pomiarowe L_1 i L_4, pozwalały na przybliżone określenie wielkości przepływu cieczy w odpowiednich punktach aparatury. Za pomocą alkoholomierzy określano moc spirytusu uwodnionego i odwodnionego. Do pomiaru temperatur służyły termometry rtęciowe, umieszczone na odpowiednich denkach kolumny. Rozmieszczenie termometrów podano w tablicy 1 ilustrującej przebieg procesu odwadniania.

Próby odwadniania.

W sposób wyżej opisany wykonano serię prób odwadniania. Celem ich było otrzymanie spirytusu odwodnionego możliwie wysokiej mocy.

Spirytus doprowadzano na 13 półkę (licząc od dołu), chlorek metylenu zaś w ilości teoretycznie potrzebnej do odwodnienia na 12 półkę oraz jako powrót na najwyższą półkę kolumny. Stosunek dolnej części kolumny do górnej odpowiadał obliczonemu teoretycznie (13 : 7) na podstawie krzywej zależności składu pary od składu cieczy w układzie $CH_2Cl_2—H_2O—C_2H_5OH$ [4]).

Przed rozpoczęciem doświadczeń na kolumnę wprowadzono ok. 11 l chlorku metylenu.

[3]) S. Bąkowski i E. Treszczanowicz l. c. str. 217.

[4]) S. Bąkowski i E. Treszczanowicz l. c. 218.

TABLICA 1.

Godz.	*Zb. SU.* l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach					Ciśnienie w kubie mm Hg	*Zb. SO.* l	*Zb. W.* l	Poziom w L_4 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
			20	9	6	3	0 (w kubie)						
9^{00}													Rozpoczęto ogrzewać kolumnę
9^{30}			39,1	41	45,5	73	77,8	24			19		Dodano 300 cm^3 CH_2Cl_2
10^{00}			39,4	41,5	53	77	79,8	30			19		Dodano 500 cm^3 CH_2Cl_2
10^{30}	96,5	2	39,2	41,5	56	77,3	79,9	26	0	4,5	19	98,7	Rozpoczęto zasilać spirytusem
11^{00}	94,6	2	39,0	41,5	55	77,5	80	29	2,1	4,65	19	98,91	Dodano 200 cm^3 CH_2Cl_2
11^{30}	92	2	38,9	41,5	52	77,3	80	30	4,8	4,8	19	99,32	
12^{00}	89	2	38,9	41,5	52	77	80	33	7,5	4,9	19	99,40	
12^{30}	86,2	2	38,9	41,5	56	77,8	80	30	10,0	5,0	19	99,36	
13^{15}	82,0	2	39,0	41,0	49	77,5	79,9	28					Ciśnienie spadło z powodu zmniejszenia ogrzewania (wskutek spadku ciśnienia gazu)
14^{00}	77,7	2	38,8	41,5	50	76,8	80	31	18,9	5,3	18,5	99,34	
15^{00}	72,0	2	39,0	41,5	48	76,5	80	34				99,32	
15^{30}	69,5	2	38,8	41,5	48,5	76,5	79,9	30	27	5,67	18,5	99,36	
16^{00}	66,7	2	38,8	41,5	48	76	80	32	29,7	5,78	18,5	99,40	
16^{30}	64,0	2	38,8	41,5	48	76	80	32	32,6	5,9	18,5	99,46	
17^{00}	61	2	38,8	41,5	48	76	80	30	35,1	6,0	18,8	99,46	
17^{30}	58,4	2	38,8	41,5	47,5		79,9	30	37,5	6,1	18,8	99,48	
18^{00}	55,5	2	38,8	41,5	48	76	80	31	40,7	6,25	18,8	99,48	
18^{30}	53,0	2	38,8	41,5	48	76	80	31	44,6	6,4	18,5	99,5	

TABLICA 2.

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 20	9	6	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_4 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
9^{15}													Rozpoczęto ogrzewać
10	78		38,6	41,2	42,8	64	79,0	20					Dodano 1 l. CH_2Cl_2 ponieważ stracono tyle przy przeróbkach aparat.
10^{30}	78	2	38,6	41	47	75,5	79,9	30			19		Rozpoczęto zasilanie
11	75,5	2	38,8	41,2	47	75	79,9	34	2,0	4,2	19	98,99	
11^{30}	73,3	2	38,8	41,2	46,8	75	80	34	4,6	4,3	19	99,37	
12	71,0	2	38,8	41,2	47	75,5	80	34	5,5	4,45	19	99,43	
12^{30}	69,5	2	38,8	41,2	47,5	75,5	80	34	7,0	4,5	19	99,50	
13	66,0	2	38,8	41,2	47	75	79,9	34	12	4,65	19	99,63	Przepływ CH_2Cl_2 przez latarkę L_1 wynosił w tej próbie ok. 10 l/h
13^{30}	63,0	2	38,8	41,2	47	75	79,9	34		4,78	19	99,65	
14	61,5	2	38,9	41,3	47	75	79,9	34	16	4,92	19	99,67	
15	57,0	2	39,0	42	51	77	80	34	20	5,1	19	99,71	
16	52,0	2	38,8	42	49	77	80	33	23	5,3	19	99,72	
17	48,0	2	38,8	42	48	76	80	32	27	5,42	19	99,72	
18	43,0	2	38 8	41,5	48	76	79,9	34	32	5,67	19	99,73	
19	38,8	2	38,8	41,5	48	76	79,9	32	35	5,85	19	99,77	
20	34,0	2	38,8	41,4	48	76	79,9	33	40	6,1	19	99,77	
21	29,0	2	38,8	41,3	49	76,5	79,8	33	44	6,28	19	99,70	
22	24,5	2	38,8	41,3	49	76,5	79,8	33	48,5	6,50	19	99,68	
23	20,0	2	38,8	41,4	48,8	76,5	79,8	33	52,5	6,7	19	99,68	
24	15,0	2	38,8	41,2	48	76	79,8	33	56,8	6,89			
0^{30}	12,8	2	38,8	41,1	46,7	73,5	79,7	30	59,0	6,97		99,65	Dopompowano świeży spirytus. Ciśnienie gazu spadło, wskutek czego obniżył się przepływ CH_2Cl_2 i moc spirytusu zaczęła się również obniżać. Temperatury na półkach 3 i 0 uległy obniżeniu
1	73,5	1	39,0	40,9	45,0	72	79,4	30	60,5	7,02		99,63	
2	69,6	1	39,0	40,9	43,2	66	79,2	30	63,0	7,16	19		
3	65,8	2	38,9	40,9	43,1	63,5	78,9	30	67,5	7,32	19	99,50	
4	60,8	2	38,9	41	45	72	79,3	31	72,0	7,62	19	99,46	
5	55 8	2	39,0	41	44,5	72	79,2	31	76,6	7,8	19	99,50	
6	50,8	2	38,9	41,2	46,5	75	79,6	34	81,3	8,03	19	99,50	
7	45,8	2	38,9	41,5	50,5	76,7	79,7	34	85,8	8,26	19	99,54	
8	40,8	2	38,8	41,2	48		79,9	34	90,0	8,48	19,2	99,68	
9^{30}	34,8	2	38,8	41,2	49	76	79,8	33	96,0	8,76	19,0	99,68	
10	32,5	2	38,8	41,2	49,5	76	79 8	33	98,0	8,87	19,0	99,72	
11	28,5	2	38,8	41,2	48,5	76	79 7	30	101,5	9,07	19,0	99,74	
12	24,8	3	38,8	41,3	48	76	79,9	30	105,4	9,2	20	99,77	Zasilanie zwiększono
13	18,6	3	38,8	41,3	48	76	79,9	32	110		20	99,70	
14	13,0	3	38,8	41,5	48,5	76	79,9	34	115	9,65	20	99,65	
14^{10}	21												Dopompowano świeży spirytus
15	15,8	3	38,8	41,3	50,2	77	79,8	34	121,7	9,9	22	99,53	
15^{30}	13,0	3	38,8	41,5	50,3	77	79,8	33	124,4		22	99,49	
15^{40}	12,0												
15^{55}	73,0												Dopompowano świeży spirytus
16	73,0	3	38,8	41,5	50,3	77	79,8	33	127,3	10,0	22	99,47	
17	68,0	3	38,8	41,5	50,3	77	79,8	33	131,2	10,35	22	99,47	
18	62,2	3	38,8	41,5	48,8	76,5	79,8	32	137,1	10,6	22	99,45	
19	57	3	38,8	41,5	50	77	79,8	33	142,5	10,9	22	99,47	
20	51,5	3	38,8	41,5	48,5	76,2	79,8	33	147,5	11,1	22	99,42	
21	46	3	38,8	41,5	50	76,3	79,8	32	151	11,4	22	99,48	
22	41	3	38,8	41,5	50	76,3	79,8	31	156	11,63	22	99,46	
23	35,8	3	38,8	41,5	49,9	76,3	79,8	31	160,4	11,87	22	99,46	
24	30,6	3	39	41,2	50	76,5	79,5	32	165,2	12,1	22	99,46	Ciśnienie gazu spadło, wskutek czego obniżył się przepływ CH_2Cl_2 oraz moc spirytusu odwodnionego
1	25,8	3	39	40,9	43,3	60	79,0	29	170	12,28	20		Z powodu małego dopływu gazu zmniejszono chwilowo zasilanie do 1 cm
2	21,5	1	39,2	40,9	42,9	63	78,9	30	174,9	12,48	19	98,77	
3	18,3	1	39,2	40,9	43,1	64,5	78,9	30	177,7	12,65	19	99,26	
4	15,0	3	39,0	41,4	53,5		79,4	32	180,1	12,9	22	99,35	
5	10,0	3	39,0	41,2	44,5	76	79,4	32	184,8	13,1	22	99,55	
5^{30}	98,0	3	39,1	41,2	53	76,8	79,4	32	187,1	13,24	22	99,55	Dopompowano spirytus
6	95,0	3	39,0	41,2	49,9	76	79,4	32	189,5	13,3	22	99,55	
7	90,0	3	39,0	41,3	51,5	76,8	79,4	32	194,5	13,55	22	99,45	
8	84,3	3	39,0	41,6	50,3	76,6	79,6	32	199,5	13,8	22	99,46	
9	79,2	3	39,0	41,5	50	76,6	79,6	33	205	14,0	22	99,45	
9^{30}	76,7	4	39,0	41,5	49	75,8	79,6	33	208,5	14,1	22	99,45	Zwiększono zasilanie
10	72,3	4	39,0	41,8	50	76,2	79,6	33	212,3	14,22	22	99,37	
11	66,0	4	39,0	41,7	50	76,3	79.7	33	218,3	14,5	22	99,24	
12	59,3	4	39,0	41,7	49,8	76,2	79,7	33	226,6	14,8	22	99,21	
13	52,3	4	39'0	41,7	51,9	76,8	79,8	33	231,0	15,1	22	99,20	
14	46,0	4	39,1	41,7	51,9	77	79,8	33	237,0	15,35	22	99,21	
14^{30}	43,0	4	39,0	41,7	51,9	77	79,8	33	240,0	15,48	22	99,21	Próbę zakończono

Rozpoczęto zasilanie kolumny wówczas, gdy moc spirytusu w kubie wynosiła ok. 98,9°. Przepływ chlorku metylenu przez latarkę L_4 wynosił ok. 34 l/h (poziom w latarce — 19 cm). Kolumnę zasilano spirytusem z szybkością 5,5 l/h. Przebieg procesu odwadniania podano w tablicy 1.

Jak wynika z tablicy moc spirytusu z 98,9° wzrosła wprawdzie w ciągu 8 godzin do 99,5°, nie osiągnięto jednak całkowitego odwodnienia.

Przyczyną tego mogło być niewłaściwe położenie półki zasilanej lub niewystarczająca wysokość kolumny. Przede wszystkim sta-

rano się wyjaśnić i zbadać pierwszą ewentualność, ponieważ do tego celu nie trzeba było przeprowadzać większych zmian w aparaturze.

We wszystkich próbach starano się utrzymać jednakową szybkość zasilania oraz jednakowe przepływy chlorku metylenu. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń uznano za najbardziej celowe doprowadzanie spirytusu i chlorku metylenu po ich uprzednim zmieszaniu na tę samą półkę kolumny.

Odwadnianie spirytusu z zawracaniem chlorku metylenu na denko zasilane spirytusem.

Próba odwadniania na kolumnie 20. półkowej.

Podczas tej próby spirytus oraz chlorek metylenu doprowadzano do mieszalnika, po czym kierowano na półkę 12 (por. ryc. 1). Próbę prowadzono dłuższy czas, powiększając stopniowo zasilanie spirytusem. Przebieg procesu odwadniania przedstawiono w tablicy 2.

Najwyższy stopień odwodnienia (99,77°) osiągnięto przy zasilaniu ok. 5 l/h (poziom w latarce 2 cm). Biorąc pod uwagę dane od godz. 13—21 przeprowadzono bilans materiałowy procesu odwadniania.

Ponieważ proces odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu przebiega w jednej kolumnie, bilans materiałowy dla kolumny odwadniającej jest zarazem bilansem ogólnym.

Obliczone na tej podstawie dane, dotyczące przepływów w poszczególnych punktach aparatu dla produkcji 1000 l/h spir. odwodn., zamieszczono w tablicy 3.

TABLICA 3

	l/h	kg/h
Ilość otrzymywanego spirytusu odwodnionego	1000	794
Zasilanie CH_2Cl_2	7500	9750
Powrót CH_2Cl_2 na kolumnę	2220	2886
Ilość usuwanej wody	44	44

Na podstawie tych danych ułożono bilans energetyczny procesu odwadniania dla 1 hl spirytusu odwodnionego przy produkcji 1000 l/h.

Przy obliczaniu bilansu energetycznego przyjęto jako założenie, że:

1. temperatura doprowadzanego spirytusu uwodnionego, spirytusu odwodnionego po wyjściu z chłodnicy, oraz kondensatu po wyjściu ze skraplacza wynosi + 20°;

2. temperatura wrzenia heteroazeotropu + 38°;

3. ciepło właściwe alkoholu 0,593, wody 1, chlorku metylenu 0,26 Kal/kg.

4. ciepło parowania wody 575 Kal/kg (w 38°), chlorku metylenu 75 Kal/kg.

Poszczególne pozycje bilansu obliczone dla produkcji 1000 l spir. odwodnionego/h

1) ciepło wprowadzane ze spirytusem	10290 Kal
2) ciepło odbierane w skraplaczu	1032920 Kal
3) ciepło unoszone z wodą	880 Kal
4) ciepło unoszone ze spirytusem odwodnionym	27300 Kal
Stąd ciepło doprowadzane Q =	1050810 Kal.

Na otrzymanie 1 hl spirytusu odwodnionego trzeba więc zużyć ok. 195 kg pary.

Przeprowadzone próby wykazały, że maksymalny stopień odwodnienia w kolumnie 20—półkowej w ustalonych optymalnych warunkach wynosi zaledwie 99,77°. Powodem tego niecałkowitego odwodnienia spirytusu mogła być więc jedynie niewystarczająca wysokość kolumny.

Próby odwadniania na kolumnie 25 półkowej.

Na podstawie poczynionych obserwacyj przeprowadzono częściową przeróbkę aparatury, a mianowicie:

1. dodano 5 półek do kolumny odwadniającej.

2. domontowano kolumienkę absorpcyjną dla wymywania chlorku metylenu z gazów, wychodzących z aparatu.

Schemat aparatury po dokonaniu tych przeróbek przedstawiony jest na rycinie 1.

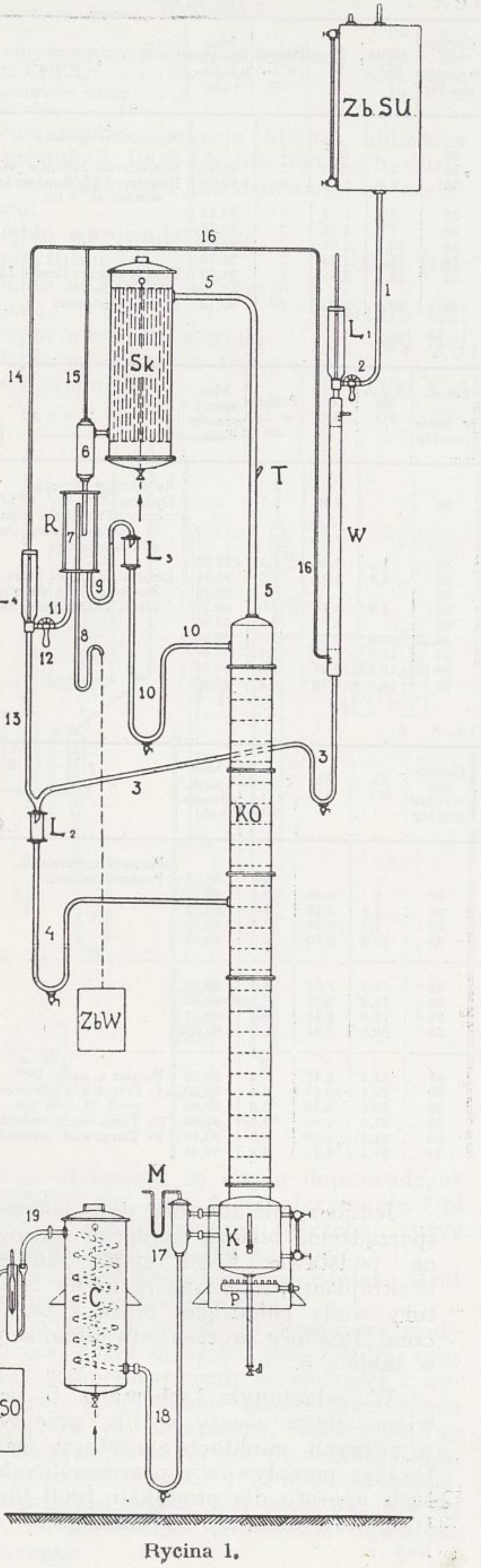
Spirytus mocy 96,5° ze zbiornika *Zb.SU.* przewodem *1* doprowadzano przez kurek 2 i wykalibrowaną latarkę pomiarową L_1 do górnej części wieżyczki absorpcyjnej *W*, wypełnionej pierścieniami Raschiga.

Gazy wychodzące z przewodów odpowietrzających *14* i *15* aparatu, kierowano przewodem *16* od dołu do wieżyczki *W*, gdzie przemywano je w przeciwprądzie spirytusem uwodnionym i tym sposobem uwalniano od par środka odwadniającego, który bardzo dobrze rozpuszcza się w alkoholu. Spirytus uwodniony przez przewód 3 dostawał się do latarki wziernikowej L_2, gdzie mieszał się ze środkiem odwadniającym i razem z nim kierowany był przewodem *4* na *14* półkę kolumny odwadniającej *KO*.

Przy wykonywaniu dalszych prób starano się poznać przebieg odwadniania spirytusu w kolumnie 25-półkowej, przy czym zwrócono przede wszystkim uwagę na wpływ wysokości strefy chlorku metylenu na stopień odwodnienia.

Wpływ wysokości strefy chlorku metylenu w kolumnie na stopień odwodnienia spirytusu.

Wysokość strefy chlorku metylenu, przez którą przechodzi spirytus odwadniany, można określić, mierząc temperaturę na jednej z półek w dolnej części kolumny. Jako taką przyjęto półkę 7. Dodając stopniowo odpo-



Rycina 1.

wiednie ilości chlorku metylenu obniżano temperaturę na tej półce od 70^0 do 50^0. Spirytus wraz z chlorkiem metylenu doprowadzano na 14 półkę. Szybkość zasilania utrzymywano we wszystkich doświadczeniach jednakową. Przepływ chlorku metylenu przez latarkę L_4 wynosił w tych próbach ok. 18 l/h (poziom w latarce—7 cm).

Podczas ostatniej próby temperatura na denku 7 kolumny wynosiła ok. 50^0.

Przebieg odwadniania podano w tablicy 4.

Jak wynika z przebiegu procesu moc spirytusu z $99{,}0^0$ wzrosła w trakcie wykonywania doświadczania do $99{,}7^0$. Biorąc pod uwagę dane od godz. 11^{30} do 16^{30}, przeprowadzono bilans materiałowy i energetyczny procesu odwadniania dla produkcji 1000 l/h. Z bilansu tego wynika, że rozchód pary na 1 hl spirytusu odwodnionego powinien wynosić ok. 140 kg.

Odwadnianie spirytusu z zawracaniem chlorku metylenu na najwyższą półkę kolumny.

Następne próby odwadniania prowadzono w ten sposób, że całą dolną warstwę z rozdzielacza kierowano na najwyższą półkę kolumny. Górna część zmodyfikowanego w tym celu aparatu przedstawiona jest na rycinie 2 całość zaś aparatury na ryc. 3. Wobec tego, że dla przeprowadzenia dokładnego bilansu cieplnego procesu, konieczną rzeczą było wiedzieć dokładnie, jakie ilości chlorku metylenu zawraca się na najwyższą półkę wmontowano dodatkową latarkę pomiarową L_2.

Charakterystyczne krzywe zależności wielkości przepływu od wysokości słupa cieczy w latarkach L_1 i L_2[5]) podano na rycinie 4.

Wpływ położenia półki zasilanej na stopień odwodnienia.

Wykonano serię prób, zmieniając położenie półki zasilanej i badając wpływ tej zmiany na działanie aparatu. We wszystkich doświadczeniach szybkość zasilania kolumny spirytusem oraz wielkość powrotu chlorku metylenu utrzymywano jednakowe.

Przy zasilaniu kolumny na półce 14 otrzymywano spirytus mocy $99{,}7^0$, przy zasilaniu na półce 18 moc wzrosła do $99{,}88^0$.

Ponieważ dążyliśmy do otrzymania spirytusu mocy $99{,}9^0$, powiększono strefę chlorku metylenu o dalsze dwie półki zasilając kolumnę na półce 20.

Przebieg procesu odwadniania przy zasilaniu na półce 20 podano w tablicy 5.

Moc spirytusu w czasie próby wzrosła do $99{,}98^0$, co należy uważać za wynik bardzo dobry.

---

[5]) Latarkę L_1 dostosowano do mniejszych przepływów spirytusu.

TABLICA 4

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_4 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
9^{30}															Rozpoczęto zasilać
10^{30}			38,9	40	41,5	53	57	78,2	80	38			7		
10^{45}	44,5	4,2	38,9	40	41,5	47	53	78,2	80	38	0	1,68	7	99,00	Rozpoczęto zasilanie spirytusem
11^{15}	43	4,2	38,7	40	41,5	47	53	78,2	80	38	2,0	1,75	7	99,33	Przepływ CH_2Cl_2 przez latarkę L_1 wynosił ok. 8 l/h
11^{30}	42,0	4,2	38,7	40	41,5	47	53	78,2	80	38	3,5	1,75	7	99,60	
12^{30}	38,0	4,2	38,7	40	41,5	48,4	53,2	78,2	80	38	7,0	1,95	7	99,70	
13^{30}	34,0	4,2	38,7	40	41,5	49	56	78,1	80	38	10,8	2,05	7	99,70	
14^{30}	30,0	4,2	38,6	40	41,3	46,4	53,2	78,2	79,9	38	14,3	2,20	7	99,70	
15^{30}	26,1	4,2	38,6	40	41,3	46,2	52	78,2	79,9	38	18,3	2,45	7	99,70	Przepływ przez latarkę L_1 wynosił ok. 8 l/h
16^{30}	22,0	4,2	38,6	40	41,4	46,3	53,2	78,2	80	39	22,4	2,65	7	99,70	Próbę zakończono

TABLICA 5

Godz.	Zb. SÚ. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
11^{30}															Rozpoczęto ogrzewać
12^{30}			38,9	40,6	41	42,6	48	77	79,9	36		0 34	6,7		Dodano 600 cm^3 CH_2Cl_2, gdyż przy przemontowywaniu aparatu stracono pewną ilość środka odwadniającego.
12^{45}	45,9	4,5													
13	43,8	4,5	38,8	40,8	41,6	42,8	44	76,6	80	38	1	0,36	7,5	99,72	
13^{30}	46,8	5,0	38,7	40,7	41,4	42,9	45,8	77,2	80	38	2,8	0,37	8,6	99,84	Latarka L_1, przez którą doprowadzano spirytus do odwodnienia uległa częściowemu zatkaniu
13^{45}		6,0	38,7	40,7	41,4	42,9	45,8	77,2	80	38				99,88	
14^{30}	44,8	6,0	38,6	40,5	41,3	43	45,3	77,3	80	38	4,8	0,48	9,0	99,97	
14^{30}	42,5	6,0	38,6	40,5	41,3	43	45,6	77,3	80	38		0,55	9,5	99,96	
15	40,3	6,0	38,6	40,5	41,3	43	45,8	77,3	80	38	9,0	0,68	9,5	96,96	
15^{30}	38,2	6,0	38,7	40,7	41,3	43	45,8	77,3	80	39	11,0	0,77	9,4	99,96	
16	36,2	6,0	38,7	40,8	41,8	43,3	46,4	77,5	80	39	13,5	0,87	9,6	99,96	
16^{30}	34,2	6,0	38,7	40	41,5	43,1	45,5	77,3	80	39	14,5	0,93	9,4	99,98	

TABLICA 6

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatura na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
7^{10}															Początek ogrzewania
10	51	4,0	38,5										9,0	99,77	Początek zasilania
10^{30}	48,6	4,0	38,3	40	41	42,2	44,5	75,5	79,6	40	2	2,35	10,0	99,72	
11	46,0	4,0	38,0	40	41	42,3	44,8	76,8	79,7	39	4,8	2,43	8,5	99,75	
11^{30}	43,3	4,0	38,0	40	41	42,3	44,5	76,3	79,7	39	7,3	2,56	9,0	99,79	
12	40.5	4,0	38,0	40	41	42,3	44,2	76,3	79,8	39	10.0	2,70	9,0	99,85	
12^{30}	37,8	4,2	38,0	40	41	42,2	44.1	76,1	79,8	39	12,5	2,84	9,0	99,82	
13	35,0	4,2	38,0	40	41	42,5	45,0	76,8	79,8	39	15,3	2,99	9,5	99,80	
13^{30}	32,2	4,2	38,0	40	41	42,8	45.6	77,0	79,8	39	18,0	3,16	9,8	99,81	
14	29,3	4,2	38,0	40	41	42,8	44,5	76,5	79,8	39	20,5	3,31	9,0	99,81	
14^{30}	26,9	4,7	38,0	40	41	42,1	44,1	76,0	79,8	39	23,2	3,47	8,8	99,80	Pomiar o godz. 15^{30}
15	23,9	4,7	38,0	40	41	42,3	45,0	76,8	79,8	39	26,1	3,63	9,4	99,80	1) Przepływ wody przez *Sk.* wynosił 15 l/70 sek.
15^{30}	21,0	4,7	38,0	40	41	42,3	45,0	76,5	79,8	39	28,6	3,78	9,0	99,80	
16	18,0	4,7	38,0	40	41	42,4	45,2	76,8	79,8	39	31,0	3,95	9,5	99,80	2) Temp. wody wchodzącej 10,1°
16^{30}	15,0	4,7	38,0	40	41	42,0	44,8	76,7	79,8	39	34,5	4,02	8,8	99,80	3) Temp. wody wychodzącej 15,1°
17	12,0	4,7	38,8	40	41	42,0	44,8	76,7	79,8	39	37,5	4,12	9,8	99,81	

Wpływ szybkości zasilania kolumny spirytusem na przebieg procesu odwadniania.

W poprzednich doświadczeniach starano się jedynie uzyskać maksymalną moc spirytusu odwodnionego przy pewnej niewielkiej zresztą szybkości zasilania. Celem dalszych prób było zbadanie możliwości zwiększenia wydajności aparatu. We wszystkich tych próbach kolumnę zasilano na 20 półce. Ponieważ przy szybkości zasilania 4,6 l/h otrzymywano jeszcze spirytus dostatecznie wysokiej mocy, zwiększano tę szybkość stopniowo, aż do 6 l/h.

Jednocześnie aby mieć dane potrzebne do sporządzenia bilansu cieplnego zestawionego na podstawie ilości ciepła odbieranego w skraplaczu, mierzono przepływ i temperatury wody chłodzącej przed i za skraplaczem. Przebieg procesu odwadniania podano w tablicy 6.

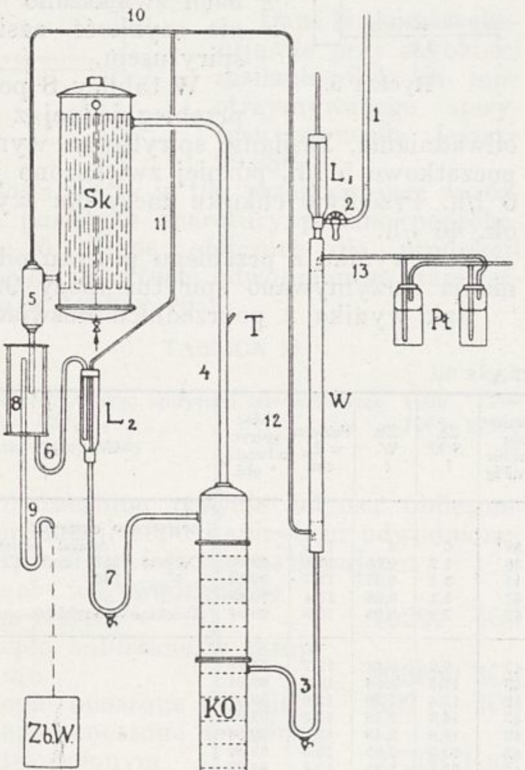
W załączonym schemacie 5 przedstawiono ilości cieczy w l/h, przepływające w różnych punktach aparatury. Dane, dotyczące przepływów w poszczególnych punktach aparatu dla produkcji 1000 l/h spirytusu odwodnionego zamieszczono w tablicy 7.

TABLICA 7

	l/h	kg/h
Ilość otrzymywanego spirytusu odwodnionego	1000	794
Powrót CH_2Cl_2	6551	8516
Ilość usuwanej wody	44	44

Poszczególne pozycje bilansu obliczone dla produkcji 1000 l/h lub 794 kg/h spirytusu odwodnionego przedstawiają się następująco:

1) ciepło wprowadzane ze spirytusem 10290 Kal
2) ciepło odbierane w skraplaczu 704815 Kal
3) ciepło unoszone z wodą 880 Kal
4) ciepło unoszone ze spir. odwodnionym 27300 Kal



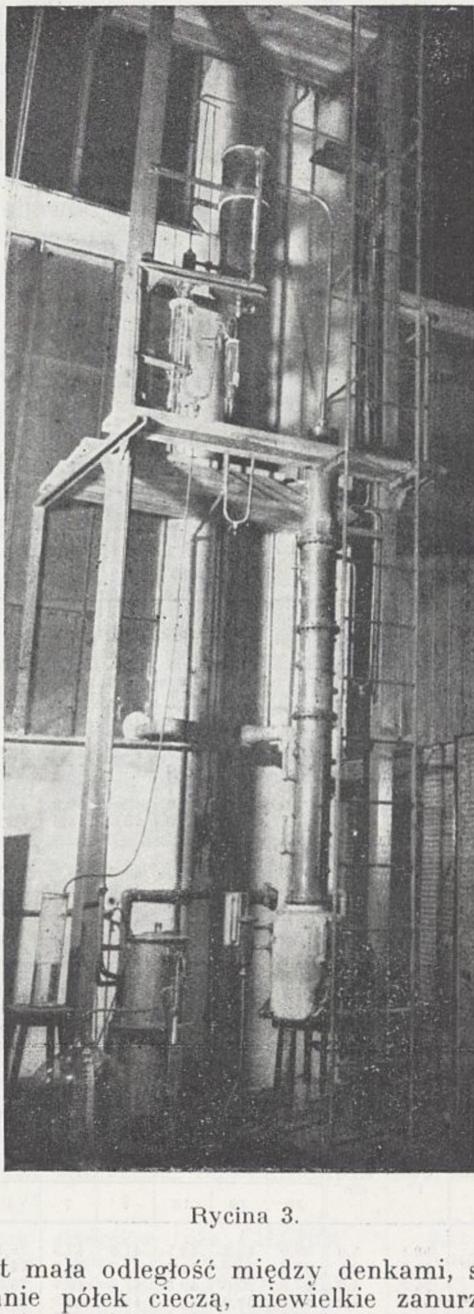
Rycina 2.

Stąd obliczono, że ciepło doprowadzane $Q = 722700$ Kal, oraz że na otrzymanie 1 hl spirytusu odwodnionego potrzeba zużyć 72270 Kal, czyli ok. 134 kg pary.

Przy obliczeniach nie uwzględniano strat ciepła przez promieniowanie.

Na podstawie wielkości przepływu wody chłodzącej przez skraplacz (ok. 770 l/h) oraz różnicy temperatur wody wchodzącej i wychodzącej, sporządzono bilans ilości ciepła odbieranego w skraplaczu. Obliczono, że ilość tego ciepła wynosiła $Q_1 = 3855$ Kal/h, oraz że na otrzymanie 1 hl spir. odwodnionego potrzeba 66465 Kal czyli ok. 123 kg pary, co potwierdza poprzednie obliczenia teoretyczne.

Porównując rzeczywistą maksymalną wielkość produkcji (ok. 6 l/h) z obliczoną na podstawie szybkości przepływu par, można stwierdzić, że aparat półtechniczny nie pracował tak sprawnie jak to można było oczekiwać. Przyczyna tego zjawiska leży w niektórych wadach konstrukcyjnych użytej do odwadniania kolumny rektyfikacyjnej, jak:



Rycina 3.

zbyt mała odległość między denkami, słabe zalanie półek cieczą, niewielkie zanurzenie kapsli, co wpływało na obniżenie sprawności poszczególnych denek[6]).

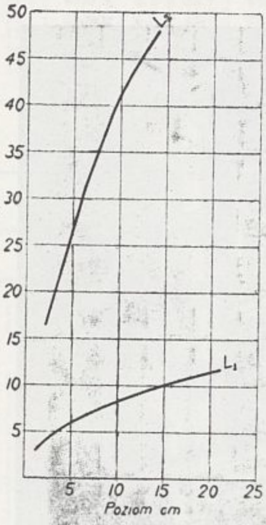
Należy przypuszczać, że po wprowadzeniu odpowiednich zmian konstrukcyjnych i usunięciu wymienionych wad możnaby na

[6]) por. C. Siegel. Chem Met. Eng. 44, 9, 493 (1937).

kolumnie o tej samej średnicy uzyskać znacznie lepsze wydajności.

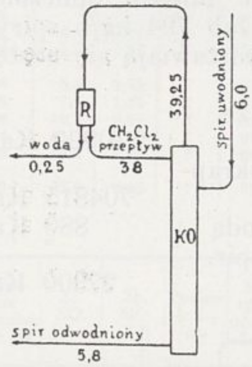
Odwadnianie spirytusu mocy 92⁰.

Jako materiał wyjściowy dla otrzymywania spirytusu odwodnionego służy zwykle surówka o mocy niższej od mocy rektyfikatu. Dla tego dalsze próby nad odwadnianiem przeprowadzono ze spirytusem 92⁰, przygotowując go przez odpowiednie rozcieńczenie wodą spirytusu rektyfikowanego. Uczyniono to celowo, aby nie komplikować procesu odwadniania przez wprowadzenie aldehydu i innych zanieczyszczeń zawartych w surówce. Szybkość zasilania była początkowo niewielka i zwiększano ją stopniowo dopiero w dalszych próbach.



Rycina 4.

Spirytus doprowadzano na 20 półkę kolumny. Przy zasilaniu kolumny spirytusem 4,0—4,8 l/h i przy przepływie chlorku metylenu ok. 40 l/h, otrzymywano spirytus mocy ok. 99,88⁰. Przy szybkości zasilania 5 l/h i przy przepływie chlorku metylenu 44 l/h moc otrzymywanego spirytusu wynosiła 99,91⁰.



Rycina 5.

Dalsze zwiększanie przepływu chlorku metylenu ponad pewne maksimum, które wynosiło ok. 46 l/h, było niemożliwe, gdyż powodowało zaburzenia w pracy kolumny. Dlatego w następnych próbach zwiększano jedynie szybkość zasilania spirytusem.

W tablicy 8 podano przebieg jednej z prób odwadniania. Zasilanie spirytusem wynosiło początkowo 5 l/h, później zwiększono je do 6 l/h. Przepływ chlorku metylenu wynosił ok. 46 l/h.

Jak wynika z przebiegu procesu odwadniania otrzymywano spirytus mocy 99,85⁰.

Jak wynika z poprzednich doświadczeń

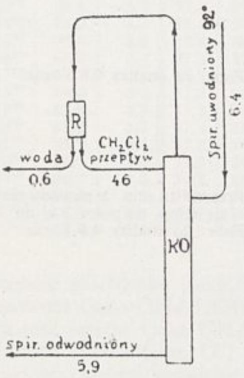
TABLICA 8

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ⁰ obj.	Uwagi
7^{20}															Rozpoczęto ogrzewać
9^{45}	68,0	3,5	37,9	39,8	41,0	42,2	44,3	76,8	79,7	39	0	0	11,5		" zasilać spirytusem
10	66,7	3,0	37,9	39,7	41,0	42,2	44,3	76,9	79,7	39	1,2	0,15	12,5	99,80	Dodano 250 cm³ CH_2Cl_2
10^{30}	64,2	3,0	37,9	39,7	41,0	42,5	44,5	76,8	79,8	41	3,1	0,37	12,7	99,84	" 100 "
11	61,8	3,0	37,9	39,7	41,0	42,8	45,0	77,0	79,8	41	5,1	0,66	13,4	99,89	" " "
11^{30}	59,7	3,5	37,8	39,8	41,0	42,6	44,3	76,9	79,8	42	7,0	0,93	13,3	99,89	Zwiększono szybkość zasilania
12	57,1	4,0	37,8	39,8	41,0	43,2	45,5	77,2	80,0	43	9,2	1,23	13,7	99,93	
12^{30}	54,2	4,0	37,8	39,8	41,0	43,0	44,9	77,1	80,0	43	11,5	1,56	13,3	99,91	
13	51,7	4,0	37,8	39,8	41,0	42,2	43,1	80,0	80,0	42	13,6	1,90	12,0	99,92	
13^{30}	48,9	4,0	37,8	39,8	41,0	42,6	44,3	77,0	80,0	43	16,3	2,18	13,2	99,89	
14	45,7	4,0	37,8	39,8	41,0	42,5	44,0	76,6	80,0	43	18,8	2,49	13,8	99,89	
14^{30}	42,7	4,0	37,8	39,8	41,0	42,5	43,8	76,7	80,0	43	22,0	2,85	13,5	99,89	
15	39,7	4,0	37,8	39,8	41,0	42,4	43,7	76,5	80,0	43	24,5	3,25	13,5	99,87	
15^{30}	36,7	4,0	37,7	39,7	41,0	42,3	43,7	76,4	80,0	43	27,5	3,55	13,5	99,85	
16	33,6	4,0	37,7	39,7	41,1	42,7	45,0	76,8	80,0	43	30,0	3,85	13,6	99,85	
17	27,7	4,0	37,7	39,7	41,0	42,4	45,5	76,8	80,0	42	35,5	4,55	13,5	99,85	
18	21,7	4,0	37,7	39,7	41,0	42,4	45,4	76,8	80,0	42	40,6	5,30	13,0	99,85	

TABLICA 9

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ⁰ obj.	Uwagi
14	39,3	3,0	38,0	40,2	40,5	41,0	42,5	75,1	79,4	39	1,0	0,21	8,0	99,72	
14^{30}	37,2	3,5	37.4	39,2	40,3	41,2	42,3	74,5	79,3	40	3,3	0,21	9,5	99,80	Dolano 100 cm³ CH_2Cl_2
15	34,2	4,0	37,3	39,0	40,3	41,3	43,1	76,0	79,5	41	5,8	0,42	12,0	99,81	" " "
15^{30}	31,8	4,0	37,3	39,0	41,0	42,0	44,7	76,0	79,5	40	8,0	0,70	12,7	93,84	
16	28,8	4,0	37,3	39,0	41,0	42,0	45,0	76,2	79,5	40	10,5	1,00	13,0	99,84	
16^{30}	25,9	4,0	37,3	39,2	41,0	42,1	45,0	76 3	79,6	40	13,0	1,35	13,0	99,88	
17	22,9	4,0	37,3	39,2	41,0	42,3	45,0	77,0	79,8	40	16,0	1,70	13,0	99,90	
17^{30}	19,9	4,0	37,3	39,2	41,0	42,3	45,0	77,0	79,8	40	18,7	2,00	13,0	99,92	
18	16,9	4,0	37,3	39.2	41,0	42,2	45,0	77,0	79,8	40	20,6	2,35	12,8	99,94	
18^{30}	13,9	4,0	37,3	39,2	41,0	42,3	45,2	770,	79,8	40	23,3	2,65	13,0	99 94	
19	11,0	4,0	37,3	39,2	41,0	42,1	45,0	77,0	79,8	40	25,8	3,00	13,0	99,96	Dopompowano 16 l. spir.
19^{30}	22,9	4,5	37,3	39,2	41,0	42,6	45,5	77,0	79,8	41	28,7	3,35	13,0	99,95	
20	19,7	4,5	37,3	39,1	41,0	42,2	45,9	67,9	79,8	41	31,6	3,65	12,9	99,95	
20^{35}	16,5	4,5	37,3	39,2	41,0	42,4	45,2	77,0	79,8	40	33,9	4,00	13,3	99 91	
21	13,2	4,5	37,3	39,2	41,0	42,1	45,0	77,0	79,8	40	36,9	4,35	13,0	99,91	
21^{30}	10,0	4,5	37,3	39,2	41,0	42,0	45,1	76,9	79,8	40	40,0	4,60	12,9	99,88	

zwiększenie strefy chlorku metylenu, przez którą przechodził spirytus odwodniony, pozwalało lepiej wyzyskać działanie kolumny. Dlatego w następnych próbach doprowadzano spirytus na 22 półkę. Na półkach leżących niżej utrzymywano w przybliżeniu te same temperatury, co poprzednio. Szybkość zasilania spirytusem zwiększano stopniowo aż do 6,4 l/h, przyczym przepływ chlorku metylenu wynosił ok. 46 l/h.



Rycina 6.

Przebieg ostatniej próby podano w tablicy 9.

Dane liczbowe wskazują, że przy szybkości zasilania 6,4 l/h moc otrzymywanego spirytusu wynosiła jeszcze 99,88°.

Ilości cieczy w l/h, przepływające w różnych punktach aparatury podano na schemacie 6. Dane obliczone dla produkcji 1000 l/h spirytusu odwodnionego zamieszczono w tablicy 10.

TABLICA 10

	l/h	kg/h
Ilość otrzymywanego spirytusu odwodnionego	1000	794
Przepływ CH_2Cl_2	7949	10330
Ilość usuwanej wody	44	44

Poszczególne pozycje bilansu obliczone dla produkcji 1000 l spirytusu odwodnionego/h przedstawiają się następująco:

1) ciepło wprowadzane ze spirytusem 10290 Kal
2) ciepło odbierane w skraplaczu 833850 Kal
3) ciepło unoszone z wodą 880 Kal
4) ciepło unoszone ze spir. odwodnionym 27300 Kal

Stąd obliczono, że ciepło dostarczone $Q =$ 851740 Kal, oraz że na otrzymanie 1 hl spirytusu odwodnionego potrzeba zużyć 5174 Kal, czyli 158 kg pary.

Odwadnianie spirytusu mocy 92°, zawierającego aldehyd octowy.

Doświadczenia wykonane w skali laboratoryjnej wykazały, że w trakcie odwadniania za pomocą chlorku metylenu spirytusu zawierającego aldehyd octowy 75% całej jego ilości zostaje usunięte wraz z warstwą wodną[7]). Z kolei podjęto w skali półtechnicznej próby odwadniania spirytusu zawierającego znaczne ilości aldehydu octowego. We wszystkich doświadczeniach zawracano chlorek metylenu na najwyższą półkę kolumny, którą zasilano spirytusem na półce 20.

Odwadnianie prowadzono dwoma sposobami: bez przemywania azeotropu wodą, oraz z przemywaniem azeotropu wodą.

Odwadnianie bez przemywania azeotropu wodą.

Do pierwszej próby wzięto spirytus mocy 92°, otrzymany przez rozcieńczenie wodą rektyfikatu, do którego dodano 0,5 g/l aldehydu octowego[8]).

Szybkość zasilania celowo nieco zmniejszono. Przebieg procesu odwadniania podano w tablicy 11.

Po zmieszaniu pobranych w trakcie odwadniania próbek spirytusu, zbadano skład zawartych w nim zanieczyszczeń. W wyniku analizy stwierdzono:

Zawartość aldehydów (jako CH_3CHO)	0,11 g/l
Kwasowość (jako CH_3COOH)	0,03 g/l
Zawartość chloru (jako Cl') poniżej	0,001 g/l
Zawartość chlorku metylenu poniżej	0,01% obj.
Obecność miedzi	nie stwierdzono.

Po przedestylowaniu próby (spirytus odbierano z kolumny w postaci cieczy) sucha pozostałość wynosiła 0,01 g/l. Jak wynika z przytoczonych danych otrzymany produkt odpowiadał normom na spirytus eksportowy; *p*H otrzymanego spirytusu wynosiło ok. 6,5.

Gatunki spirytusu zawierające do 2 g/l aldehydu stosowane są do odwadniania za pomocą dawnych metod tylko w mieszaninie z innymi spirytusami i to w ilości nie przekraczającej 20%. W niżej opisanym doświadczeniu (tablica 12) chodziło o zbadanie przebiegu procesu odwadniania rektyfikatu III gatunku za pomocą chlorku metylenu. Rektyfikat ten zawierał:

aldehydów (jako CH_3CHO)	1,47 g/l spir. 100°
kwasów (jako CH_3COOH)	0,65 „ „
estrów (jako $CH_3COOC_2H_5$)	4,3 „ „

Jak wynika z liczb podanych w tablicy 12 obecność aldehydu octowego nieznacznie wpłynęła na obniżenie temperatury na najwyższej półce.

Przeciętny skład zanieczyszczeń w otrzymanym spirytusie odwodnionym był następujący:

zawartość aldehydów (jako CH_3CHO)	0,37 g/l
kwasowość (jako CH_3COOH)	0,042 g/l
zawartość estrów (jako $CH_3COOC_2H_5$)	3,43 g/l
zawartość chloru (jako Cl') poniżej	0,001 g/l
zawartość chlorku metylenu poniżej	0,01% obj.
Obecność miedzi	nie stwierdzono.

Ponieważ rektyfikat użyty do odwadniania zawierał 1,47 g/l aldehydu, pozostało zaś

[7]) S. Bąkowski i E. Treszczanowicz l. c. str. 223.

[8]) Stosowana do bezpośredniego odwadniania surówka zawiera do 0,5 g/l aldehydu.

TBALICA 11

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn ° obj.	Uwagi
7^{30}															Rozp. ogrzewać
11^{30}	82,0	3,5	38,3	40,2	40,8	43,0	45,5	77,2	80,2	41	0	0	5,5	99,85	Rozp. zasil. spir.
12^{00}	79,2	4,2	37,7	39,3	40,8	43,1	46,8	77,8	80,3	42	2,5	0,08	6,2	99,87	
12^{30}	76,3	4,1	37,7	39,3	40,8	43,0	46,0	77,2	80,3	42	5,2	0,33	6,2	99,89	
13^{00}	73,4	4,1	37,7	39,3	40,8	42,8	45,5	77,2	80,3	43	7,8	0,62	6,2	99,89	
13^{30}	70 6	4,1	37.7	39 3	40,8	42,8	45.5	77,3	80,3	43	10,5	0,93	6,2	99,87	
14^{00}	67,8	4,1	37,7	39,3	40,8	42,8	45,7	77,4	80,4	43	13,2	1,25	6,2	99,85	Pobr. do analizy 0,5 l spir.
13^{30}	64,9	4,1	37,7	39,3	40,8	42,8	46,5	77,7	80,4	43	15.7	1,59	6,2		
15^{00}	62,0	4,1	37,7	39,3	40,8	43,0	47,0	77,8	80,4	43	18,1	1,91	6,2	99,83	,, ,, ,, ,,
15^{30}	59,2	4,1	37,7	39,3	40,8	42,8	45,0	77,2	80,5	43	20,8	2,20	6,0		
16^{00}	56,3	4.1	37,7	39,3	40,8	42,7	46,0	77.6	80,5	43	23,0	2,60	6,3	99,80	,, ,, ,, ,,
16^{30}	53,5	4,1	37,7	39,3	40,8	42,7	46,4	78,0	81,0	43	25,4	2,80	6,2	99,82	
17^{00}	51,5	4,1	37,7	39,3	40,9	43,0	47,0	78,0	80,0	43	27,2	2,98	6,1	99,82	,, ,, ,, ,,
17^{30}			37,7	39,3	40,8	42,0	43,0	76,5	80,4	43	28,7	3,10	6,3	99,82	Przerwa 15 min. z powodu podn się temp. na półce 7-ej do 70°
18^{00}	48,8	4,1	37,9	39,5	40,9	43,0	47,0	77,2	80,4	43	30,5	3,30	6,2	99,82	Pobr. do analizy 0,5 l spir.
18^{30}	46,0	4,1	37,7	39,4	40,8	42,3	44,0	76 8	80.4	43	32,6	3,50	6,4	99,82	
19^{00}	43,3	4,1	37,7	39,4	40,8	42,4	45,0	77,0	80.4	43	35,0	3,80	6,4	99,82	,, ,, ,, ,,
20^{00}	37,7	4,1	37,7	39,4	40,8	42,0	44,0	76,3	80,4	43	39,8	4,4	6,4	99,82	
20^{30}	35,0	4,1	37,7	39,4	40,8	42,0	44,0	77,0	80,4	43	42,0	4,7	6,3	99,82	,, ,, ,, ,,
21^{00}	32.3	4,1	37,7	39,4	40,8	42,1	45,0	77,0	80,4	43	44,0	5,0	6,4	99,82	,, ,, ,, ,,
21^{30}	30,0	4,0	37,7	39,4	40,8	42,4	45,0	77,0	80,3	43	46,3	5,4	6,4	99,83	
22^{00}	27,3	4,0	37,7	39,4	40,8	43,0	45,0	77,0	80,3	43	48,5	5,7	6,4	99,83	,, ,, ,, ,,
22^{30}	24,6	4,0	37'7	39.4	40,8	42,7	45,0	77,0	80,3	43	50,0	6,0	6,4	99,84	
23^{00}	22,0	4,0	37.7	39,4	40,8	42,8	45,3	77,1	80,3	43	52,3	6,30	6,4	99,85	,, ,, ,, ,,
23^{30}	19,3	4,0	37,7	39,4	40,8	42,8	45,3	77,1	80.3	43	54,0	6,60	6,4	99,86	
24^{00}	16,6	4.0	37,7	39,4	40,8	42,6	45,0	77,0	80,3	43	56,3	6,85	6,4	99,86	,, ,,
	14,0	4,0	37,7	39,4	40,8	42,7	45,3	77,0	80,3	43	59,0	7,15	6,4	99,87	
1^{00}	11,4	4,0	37,7	39,4	40,8	43,1	45,4	77,0	80,3	43	61,5	7,4	6,4	99,87	,, ,, ,,
1^{30}		4,0	37,7	39,4	40,8	43,0	45,0	77,0	80,3	42	64,0	7,6	6,4	99,87	
2^{00}		4,0	37,7	39,4	40,8	43,2	45,4	77,0	80,3	43	66,6	7,9	6,4	99,86	,, ,, ,, ,,
2^{30}		4,0	37,7	39,4	40,8	43,5	43,0	77,0	80,4	43	69,0	8,15	6,4	99,86	
3^{00}		4,0	37,7	39,4	40,9	43,8	46,3	77,3	80,4	43	71,5	8,4	6,3	99,85	,, ,, ,, ,,
3^{30}		4,0	37,7	39,4	40,8	43,1	45,7	77,1	80,3	43	74,0	8,7	6,4	99,85	Próbę zakończono

TABLICA 12

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach 25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)	Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwag
8^{00}															Rozp. ogrzewać
13^{10}	82,4	3,5									0	0	6,0	99,89	
13^{30}	80,2	3,5	37,2	39,0	40,5	42,2	46,0	76,5	80,3	43	2,0	0,2	6,3		
14^{00}	77,4	3,5	37,0	39,0	40,6	42,4	46,5	76,8	80,3	43	4,3	0,5	6,2	99,85	
15^{00}	72,1	3,6	37,0	39,0	40,5	42,3	46,0	76,7	80,3	44	9,4	0,81	6,3	99,85	
16^{00}	66,8	3,6	37,0	39,0	40,6	42,3	46,0	76,8	80,3	44	13,8	1,47	6,1	99,86	Pobrano do analizy 0,5 l spir.
17^{00}	61,4	3,6	37,0	39,0	40,6	42,4	46,2	76,8	80,3	41	18,7	2.13	6,2	99,84	,, ,, ,, ,,
18^{00}	56,0	3,6	37,0	39,0	40,6	42,1	45,2	76,3	80 3	44	23,0	2,80	6,4	99,84	,, ,, ,, ,,
19^{00}	50,6	3,6	37,0	39,0	40,6	42,4	45,8	76,8	80,3	44	28,0	3,50	6,4	99,84	,, ,, ,, ,,
20^{00}	45,3	3,6	37,0	39,0	40,6	42,4	45,6	76,8	80,3	44	32,5	4,2	6,4	99,85	,, ,, ,, ,,
21^{00}	39,8	3,6	37,0	39,0	40,6	42,8	46,0	76,8	80,3	44	37,3	4,9	6,4	99,85	,, ,, ,, ,,
22^{00}	34,3	3,6	37,0	39,0	40,6	42,7	46,0	76,7	80,8	44	41,5	5,5	6,4	99,85	,, ,, ,, ,,
23^{00}	28,8	3,6	37,0	39,0	40,7	43,0	46,2	76,8	80,3	43	46,3	6,2	6,4	99,84	,, ,, ,, ,,
24^{00}	23,3	3,6	37,0	39,0	40,6	42,6	45,7	76,8	80,3	43	50,5	6,85	6,4	99,87	,, ,, ,, ,,
1^{00}	17,9	3,6	37,0	39,0	40,6	42,9	46,7	77,0	80,3	43	54,5	7,4	6,4	99,85	,, ,, ,, ,,

0,37 g/l, w trakcie odwadniania usunięto więc ok. 75% aldehydu, nie mniej zawartość jego była wyższa od przewidzianej w normach.

Odwadnianie z przemywaniem azeotropu wodą.

W trakcie odwadniania spirytusu, zawierającego aldehyd octowy, ten ostatni jako składnik lotniejszy gromadzi się w górnej części kolumny. W rozdzielaczu aldehyd dzieli się pomiędzy obie warstwy azeotropu, przy czym ustala się równowaga odpowiadająca współczynnikowi podziału. Mimo lepszej rozpuszczalności aldehydu w wodzie niż w chlorku metylenu, przy odwadnianiu spirytusu o bardzo znacznej zawartości aldehydu, dość znaczna jego ilość pozostaje w dolnej warstwie azeotropu.

Aldehyd ten zawraca wraz z chlorkiem metylenu na kolumnę i przechodzi częściowo do spirytusu odwodnionego.

Biorąc to pod uwagę przeprowadzono próbę odwadniania rektyfikatu III gat., przy czym zastosowano przemywanie azeotropu wodą w celu zmniejszenia stężenia aldehydu pozostającego w warstwie chlorku metylenu.

Do rozdzielacza R (rycina 2) doprowadzano wodę w ilości ok. 1,2 l/h t. j. około dwa razy większej od tej ilości jaką usuwano ze spirytusu.

Przebieg procesu odwadniania podano w tablicy 13.

Analiza otrzymanego spirytusu odwodnionego wykazała następujący skład zanieczyszczeń:

TABLICA 13.

Godz.	Zb. SU. l	Poziom w L_1 cm	Temperatury na półkach							Ciśnienie w kubie mm Hg	Zb. SO. l	Zb. W. l	Poziom w L_2 cm	Moc spiryt. odwodn. ° obj.	Uwagi
			25	19	12	8	7	3	0 (w kubie)						
8^{30}															Rozpoczęto ogrzewać
12^{00}	81,5	3,1	37,4	39,4	40,8	42,8	45,0	76,4	80,5	42	4,0	0	6,2	99,73	Rozpoczęto zasilać spirytusem oraz wprowadzać do rozdzielacza wodę
13^{00}	76,5	3,3	37,3	39,3	40,8	42,7	45,2	76,6	80,7	43	8,2	1,4	6,2	99,85	
14^{00}	71,3	3,3	37,4	39,4	40,8	43,0	47,0	77,0	80,8	44	12,5	3,2	6,4	99,87	
15^{00}	66,2	3,3	37,4	39,3	40,7	42,8	46,5	77,0	80,9	44	17,1	5,2	6,2	99,87	
16^{00}	61,0	3,3	37,3	39,1	40,8	42,8	46,0	76,5	80,9	44	21,5	7,0	6,4	99,89	
17^{00}	55,7	3,3	37,3	39,0	40,8	42,7	46,2	76,4	80,9	44			6,4	99,87	
18^{00}	48,2	3 3	37,3	38,9	40,8	43,2	46,8	76,5	80,9	44	32,0	11,2	6,2	99,89	
19^{00}	45,6	3,3	37,3	39,0	40,8	43,4	46,8	76,6	80,9	44	34,0	12,6	6,4	99,87	Pobrano do analizy 0,5 l spir.
20^{00}	40,4	3,3	37,3	39,0	40,8	43,0	46,8	76,5	80,9	44	38,5	15,0	6,4	99,89	,, ,, ,, ,,
21^{00}	35,2	3,3	37,3	39,0	40,8	43,0	46,7	76,5	80,5	44	43,0	17,4	6,4	99,87	,, ,, ,, ,,
22^{00}	29,8	3,3	37,3	39,0	40,8	43,3	46,7	76,5	80,6	44	48,2	19,0	6,4	99,89	,, ,, ,, ,,
23^{00}	24,7	3,3	37,2	38,9	40,8	43,2	47,3	76,6	80,9	44	52,0	21,0	6,5	99,89	,, ,, ,, ,,
24^{00}	19,5	3,3	37,2	38,9	40,8	43,2	46,7	76,5	80,9	44	56,5	22,9	6,4	99,89	,, ,, ,, ,,
1^{00}	14,5	3,3	37,2	38,9	40,8	43,0	46,6	76,5	80,7	44	60,5	24,7	6,5	99,89	,, ,, ,, ,,
1^{30}	12,0	3,3	37 2	38,9	40,8	42,7	46 4	76,4	80,7	44	62,4	25,7	6,4	99 89	,, ,, ,, ,,

zawartość aldehydów (jako CH_3CHO)	0,26	g/l
kwasowość (jako CH_3COOH)	0,042	g/l
zawartość estrów (jako $CH_3COOC_2H_5$	3,3	g/l
zawartość chloru (jako Cl') poniżej	0,001	g/l
zawartość chlorku metylenu poniżej	0,01%	obj.
obecności miedzi	nie stwierdzono	

Ponieważ spirytus użyty zawierał 1,47 g/l aldehydu pozostało zaś 0,26 g/l, za tym w trakcie odwadniania usunięto ok. 82,3% aldehydu.

Jakkolwiek zawartość aldehydu była nieco wyższą od przewidzianej w normach, niemniej wynik próby wskazuje, że metoda odwadniania za pomocą chlorku metylenu pozwala na przerób spirytusów różnej jakości o znacznej nawet zawartości zanieczyszczeń.

Streszczenie i wnioski

Celem przeprowadzonych prób było zbadanie w skali półtechnicznej nowej metody odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu W tym celu:

1. Zaprojektowano i zbudowano odpowiednią aparaturę półtechniczną.

2. Ustalono doświadczalnie maksymalną szybkość liniową par oraz obliczono maksymalną wydajność kolumny.

3. Wykonano kilka prób odwadniania spirytusu mocy 96,5° w sposób ciągły z zawracaniem środka odwadniającego na denko znajdujące się w pobliżu denka zasilanego. Zbadano przy tym wpływ miejsca zasilania kolumny na przebieg procesu i stopień odwodnienia.

4. Wykonano dłuższą próbę odwadniania spirytusu 96,5° w kolumnie 20. półkowej z zawracaniem środka odwadniającego na półkę zasilaną.

5. Przeprowadzono kilka prób odwadniania spirytusu w kolumnie 25. półkowej, przy czym zbadano wpływ wysokości strefy chlorku metylenu w kolumnie na pracę aparatu oraz stopień odwodnienia.

6. Wykonano kilka prób odwadniania spirytusu mocy 96,5° w kolumnie 25. półkowej z zawracaniem całej ilości środka odwadniającego na górną półkę kolumny.

7. Przeprowadzono kilka prób odwadniania spirytusu 92°. Próby te były podstawą dla sporządzania bilansu energetycznego procesu odwodnienia.

8. Wykonano próby odwadniania: spirytusu zawierającego 0,5 g/l aldehydu octowego, oraz rektyfikatu III gat., zawierającego 1,47 g/l aldehydu.

9. Przeprowadzono próbę odwadniania tego ostatniego rektyfikatu, stosując równocześnie przemywanie azeotropu za pomocą wody.

Na podstawie wykonanych doświadczeń stwierdzono, że:

1) Do odwodnienia spirytusu nową metodą wystarcza zastosowanie jednej kolumny o ok. 25 denkach.

2) Najbardziej celowa modyfikacja metody polega na zawracaniu całego środka porywającego na najwyższe denko kolumny.

3) Zużycie pary na odwodnienie 1 hl rektyfikatu mocy 96,5° wynosi ok. 130 kg; 1 hl surówki mocy 92°—158 kg.

4) Jako surowiec do otrzymywania spirytusu odwodnionego może być użyta surówka zawierająca do 1 g/l aldehydu octowego, którego ok. 75% zostaje usunięte w toku procesu odwodnienia.

5) Przy odwadnianiu spirytusu o większej zawartości aldehydu zachodzi potrzeba przemywania azeotropu wodą, co jednak nie wpływa w tym wypadku na zwiększenie rozchodu ciepła.

6) Spirytus odwodniony, otrzymywany tą metodą, posiada moc 99,9°, a pod względem składu zanieczyszczeń i własności odpowiada warunkom stawianym spirytusowi eksportowemu.

ZUSSAMMENFASSUNG.

Verfahren zur azeotropen Alkoholentwässerung mit Hilfe von Methylenchlorid. II.

Das neue Verfahren wurde in halbtechnischen Ausmassen überprüft. Zu dem Behufe wurde:

1) Eine entsprechende halbtechnische Apparatur entworfen und gebaut.

2) Die maximale Durchflussgeschwindigkeit der Dämpfe wurde experimentell bestimmt und die maximale Leistung der Kolonne berechnet.

3) Einige kontinuierliche Entwässerungversuche an Alkohol von 96,5⁰ wurden ausgeführt, unter Rückfluss des Entwässerungsmittels auf einen Boden, der in der Nähe des gespeisten Bodens lag. Dabei wurde der Einfluss der Lage der Speisungsstelle auf den Verlauf der Entwässerung klargestellt.

4) Es wurde eine länger dauernde Entwässerung von Spiritus von 96,5⁰ auf der 20-Boden-Kolonne, unter Rückfluss des Entwässerungsmittels auf den gespeisten Boden, ausgeführt.

5) Es wurden einige Entwässerungsversuche auf der 25-Boden-Kolonne ausgeführt, wobei der Einfluss der Höhe der Säule des Methylenchlorids auf den Verlauf des Arbeitsganges und den Entwässerungsgrad aufgeklärt wurde.

6) Es wurden einige Entwässerungsversuche von Spiritus von 96,5⁰ auf der 25-Boden-Kolonne durchgeführt, unter Rückführung des Entwässerungsmittels auf den obersten Boden.

7) Es wurden einige Versuche der Entwässerung von Spiritus von 92⁰ ausgeführt, welche als Grundlage zur Aufstellung der Energiebilanz des Prozesses dienten.

8) Es wurden Entwässerungsversuche ausgeführt an Spiritus mit einem Acetaldehydgehalt von 0,5 g/l sowie an einem Rektifikat III Sorte, das 1,47 g/l Aldehyd enthielt.

9) Es wurde ein Versuch zur Entwässerung des letztgenannten Rektifikates ausgeführt unter Auswaschung der azeotropen Mischung mit Wasser.

Auf Grund obiger Versuche wurde festgestellt:

1) Zur Entwässerung von Spiritus nach dem neuen Verfahren genügt eine Kolonne von ca. 25 Böden.

2) Es ist, am zweckmässigsten das ganze Entwässerungsmittel auf den höhsten Boden zurückzuführen,

3) Der Dampfverbrauch beträgt ca. 130 kg, pro hl Alkohol von 96,50⁰ dagegen bei einem Alkohol von 92⁰ entsprechend 158 kg.

4) Als Rohstoff zur Darstellung von wasserfreiem Alkohol kann ein Rohspiritus von einem Acetaldehydgehalt bis 1 g/l dienen, von dem ca. 75% im Verlauf des Prozesses entfernt werden.

5) Hat der Rohspiritus einen höheren Aldehydgehalt, so muss die azeotrope Mischung mit Wasser gewaschen werden, was aber in diesem Falle die Wärmebilanz nicht beinträchtigt.

6) Der nach dem neuen Verfahren entwässerte Spiritus hat eine Stärke von 99,9⁰ und entspricht, nach Zusammensetzung der Veunreinigungen sowie anderen Eigenschaften, den Bedingungen, welche an Exportspiritus gestellt werden.

Metoda oznaczania makro-niejednorodności wiskozy[1])

Sur une méthode de determiner la macro-inhomogénéité de la viscose

ATANAZY BORYNIEC

Laboratorium Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu

Nadeszło 15 października 1938

Przystępując do rozważań nad niejednorodnością zolów liofilowych, konieczne jest na wstępie określić, co należy rozumieć pod niejednorodnością zolów, gdyż ściśle biorąc, jednorodne kontinuum stanowi tylko euklidesowa przestrzeń. W przestrzeni wypełnionej materią natomiast nie ma ciągłości ani jednorodności; poczynając bowiem od układów o skali wymiarów astronomicznych i geograficznych, poprzez układy o skali wymiarów makroskopowych, mikroskopowych i submikroskopowych, czyli koloidalnych, a kończąc na układach o skali wymiarów amikroskopowych, zwanych też molekularnymi, wszędzie natrafić musimy na przestrzenną nieciągłość i niejednorodność własności układu materialnego.

Jak jednak układ o nieciągłości mikroskopowej, rozpatrywany w skali wymiarów makroskopowych będzie odznaczał się ciągłością, czyli jednorodnością przestrzenną, tak samo też układ o nieciągłości koloidalnej będzie stanowił jednorodne kontinuum zarówno w skali wymiarów makroskopowych, jak i mikroskopowych, gdyż miara, za pomocą której będziemy badali nieciągłość układu koloidalnego, będzie znajdowała się w wyższym rzędzie wielkości, niż nieciągłości specyficzne dla układu koloidalnego.

Niejednorodność zolów liofilowych możemy rozważać zarówno w zakresie wymiarów koloidalnych, jak też możemy badać ją w skali bezpośrednio z koloidalnymi wymiarami sąsiadującego zakresu wymiarów mikroskopowych, lub też w skali operującego wymiarami jeszcze wyższego rzędu, zakresu wymiarów makroskopowych.

Przedmiotem niniejszej pracy jest metoda badania makroskopowej niejednorodności zolów liofilowych.

Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że postawienie kwestii badania makroskopowej, czy nawet mikroskopowej niejednorodności zolów jest jakimś nieporozumieniem, zol bowiem, jako układ złożony

---

[1]) Praca referowana na X Międzynarodowym Kongresie Chemii w Rzymie.

z rozpuszczalnika i ciała koloidalnie w nim zdyspergowanego, nie może być ani makroskopowo ani mikroskopowo niejednorodny. Zarzut ten będzie słuszny ze stanowiska definicji zolu, gdy jednak przejdziemy do rozważania makroskopowej i mikroskopowej niejednorodności zolów ze stanowiska laboratoryjnego lub technicznego ich sporządzania i ich przemian, to pojęcie makroskopowej i mikroskopowej niejednorodności zolów nabierze właściwego sobie znaczenia.

Przy przeprowadzaniu do roztworu substancji, dającej w danym rozpuszczalniku zol liofilowy, rozpuszczana substancja przechodzi w sposób ciągły od stałego stanu skupienia poprzez wszystkie stopnie spęcznienia aż do spęcznienia nieograniczonego, czyli zolu. Pośrednimi stadiami pomiędzy substancją stałą a jej zolem są żele o coraz większej zawartości rozpuszczalnika; postępujące w trakcie rozpuszczania pochłanianie rozpuszczalnika prowadzi do coraz silniejszego rozluźnienia struktury rozpuszczanej substancji aż do cząstek koloidalnych, naskutek coraz dalej posuwającej się ich solwatacji. Całkowita solwatacja cząstek rozpuszczanej substancji, prowadząca do zupełnego przeprowadzenia całej jej masy w zol, zachodzi jednak w rzeczywistości dość rzadko, w większości natomiast przypadków otrzymuje się mieszaninę zolu z żelem. Powstawanie takich mieszanin jest spowodowane zatrzymaniem się solwatacji pewnej ilości elementów ciała rozpuszczanego w różnych stadiach spęcznienia. Zależnie od wielkości tych elementów i ich ilości otrzymuje się zol mikroskopowo lub mikroskopowo i makroskopowo mniej lub więcej niejednorodny.

Spęcznienie cząstek żelu bywa jednak posunięte tak daleko, że niemożliwe staje się już ich rozpoznanie w zolu na drodze optycznej, wobec czego trudno jest niejednokrotnie nawet zdać sobie sprawę z tego, czy mamy do czynienia z zolem jednorodnym, czy też z zolem niejednorodnym. Gdy samo rozstrzygnięcie pytania, czy zol jest jednorodny, czy nie, nastręcza pewne trudności, to zbyteczne będzie podkreślanie trudności, nasuwających się przy usiłowaniu przybliżonego choćby oznaczenia zawartości żelu w zolu, lub np. określenia wielkości cząstek żelu w badanym zolu.

Z pośród przyczyn powstawania niejednorodnych zolów można dla przykładu wymienić następujące:

a) różna rozpuszczalność poszczególnych członów szeregu polimeryczno-homologicznego rozpuszczanej substancji,

b) częściowa denaturacja rozpuszczanej substancji,

c) częściowa koagulacja zolu,

d) niejednolitość składu chemicznego rozpuszczanej substancji itd.

Typowym przykładem powstawania niejednorodnych zolów naskutek różnej wielkości cząsteczek rozpuszczanej substancji może być rozpuszczanie celulozy rodzimej w płynie miedziowo-amoniakalnym lub w kwasie fosforowym. Przy rozpuszczaniu celulozy w płynie miedziowo-amoniakalnym o różnych stężeniach miedzi lub w wodnym roztworze kwasu fosforowego w określonym przedziale stężeń, zależnie od stężenia rozpuszczalnika, można uzyskać zole celulozowe jednorodne, bądź też zole niejednorodne o różnej zawartości żelu. Pochodzi to stąd, że do roztworu najłatwiej przechodzą włókienka celulozy, złożone z krystalitów o najkrótszych cząsteczkach nitkowatych; w miarę zaś wzrostu długości cząsteczek nitkowatych, wchodzących w skład krystalitów, rozpuszczalność włókienek celulozowych maleje, wskutek czego włókienka te nie rozpuszczają się w danym rozpuszczalniku, a tylko ulegają silniejszemu lub słabszemu spęcznieniu.

Jako przykład powstawania niejednorodnych zolów na skutek częściowej denaturacji rozpuszczanej substancji można wymienić powstawanie galaretowatych zolów ze starego kauczuku, którego struktura uległa pewnym przeobrażeniom np. pod działaniem tlenu atmosferycznego. Jako przykład zaś na niejednorodność zolów, spowodowaną częściową ich koagulacją, może posłużyć zol niejednorodny, uzyskiwany przez częściowe wysolenie białka z roztworu, lub też zol, powstający przy daleko posuniętym „dojrzewaniu" (starzeniu się) wiskozy.

Niejednorodność zolu na skutek chemicznej niejednolitości rozpuszczanej substancji ma miejsce przede wszystkim w przypadku roztworów koloidalnych, otrzymywanych przez rozpuszczanie substancji, uzyskiwanych na drodze przemian chemicznych. Typowym przykładem będzie tutaj niejednorodność świeżego roztworu celulozoksantogenianu sodowego, czyli wiskozy.

Dla otrzymania wiskozy celulozę przeprowadza się działaniem ługu sodowego i siarczku węgla w celulozoksantogenian sodowy, który posiada zdolność do przechodzenia w koloidalny roztwór w kilkuprocentowym ługu sodowym. Zależnie od warunków reakcji między celulozą, ługiem sodowym i siarczkiem węgla, a także od właściwości samej celulozy, przemiana jej w ksantogenian zachodzi mniej lub więcej niejednolicie, wskutek czego obok włókien o dostatecznym stopniu podstawienia celulozy resztą dwutiowęglową dających w ługu roztwór koloidalny, znajduje się mniejsza lub większa ilość włókien, w których stopień pod-

stawienia celulozy resztą dwutiowęglową jest niewystarczający dla ich rozpuszczenia. W rezultacie przy sporządzaniu wiskozy otrzymuje się z reguły zol z większą lub mniejszą zawartością żelu, a przyczyną tego stanu rzeczy jest niezupełna przemiana chemiczna celulozy w całej masie w rozpuszczalny ksantogenian.

Z powyższego krótkiego przeglądu przyczyn powstawania zolów niejednorodnych widzimy, że istnieje szereg czynników przeciwdziałających uzyskaniu zolu jednorodnego, wobec czego przy sporządzaniu zolów liofilowych otrzymuje się przeważnie zole o większej lub mniejszej zawartości cząstek żelu, powodujących bądź mikroskopową, bądź też mikroskopową i makroskopową niejednorodność przygotowywanego zolu.

Możność łatwego rozpoznawania i oceny stopnia makroskopowej niejednorodności zolów jest sprawą dużej doniosłości np. dla kontroli zolów celulozy i jej pochodnych, stosowanych na dużą skalę do wytwarzania sztucznych włókien, folii, lakierów itp. Podczas gdy bowiem operowanie zolami makroskopowo jednorodnymi nie sprawia żadnych zaburzeń w procesach wytwórczych i daje dobry produkt końcowy, to praca z zolami niejednorodnymi wywołuje szereg zaburzeń w procesach wytwórczych, jak też obniża gatunek wytwarzanego produktu. Znaczenie makroskopowej jednorodności wiskozy i zolów innych pochodnych celulozy jest doceniane w przemyśle, dotychczas jednak nie znaleziono dostatecznie zadowalającej metody jej szybkiego i łatwego określania.

Z pośród dotychczas stosowanych w technice metod badania makroskopowej niejednorodności wiskozy i zolów innych pochodnych celulozy wspomnieć należy o próbie na niejednorodność roztworów acetylocelulozy, polegającej na obserwacji, czy niteczka wyciągnięta za pomocą pałeczki z roztworu acetylocelulozy jest gładka, czy też chropowata. Metoda ta w nieco precyzyjniejszej postaci jest znana jako metoda określania przędliwości roztworów koloidalnych i bywa stosowana w technice do kontroli przędliwości wiskozy.

Poza tym dla kontroli makroskopowej niejednorodności lakierów skonstruowała firma *Cambridge Instrument Company, Ltd.* aparat, dający nawet możność rejestrowania niejednorodności badanych płynów. Działanie aparatu polega na tym, że badany lakier spływa po cienkim drucie; obecność cząstki żelu w lakierze uwidocznia się w wybrzuszeniu spływającego strumyka. Spływanie fotografuje się w skali skróconej, po czym utrwalony obraz może służyć zarówno do oceny jakościowej stopnia niejednorodności przez porównanie z obrazem, uzyskanym np. z lakieru wzorcowego, jak też analizy ilościowej stopnia niejednorodności, tj. obliczenia ilości deformacyj, występujących na pewnej długości spływającego po drucie strumyka badanego płynu, odchylenia średnicy strumyka w miejscach zdeformowanych od wartości średniej itd.

Metodę spływania zolu po drucie dla badania niejednorodności wiskozy zastosował N. K a m y s z a n[2]). Dla rejestracji deformacji strumyka zolu, spływającego po drucie, Kamyszan skierowuje cień strumyka na oświetloną fotokomórkę; wahanie średnicy strumyka, powodowane niejednorodnością wiskozy, powoduje raz mniejszy raz większy cień na światłoczułej katodzie fotokomórki, co pociąga za sobą zmiany natężenia prądu, przechodzącego przez fotokomórkę. Zmiany te są notowane za pomocą odpowiednio czułego galwanometru.

Jak widzimy, wymienione metody badania niejednorodności zolów liofilowych oparte są wyłącznie na badaniu ich własności mechanicznych. Przyczyna tego stanu rzeczy leży w tym, że zawieszony w zolu żel nie odcina się optycznie od zolu na skutek daleko posuniętego zazwyczaj spęcznienia, a co za tym idzie braku różnic w spółczynnikach załamania światła na granicy zolu i żelu. Z tego właśnie względu ani makroskopowe ani mikroskopowe badania optyczne niejednorodnego zolu nie dają wyniku, ultramikroskopowe natomiast badanie, jako wkraczające w zakres wymiarów, w którym każdy zol z natury rzeczy jest niejednorodny, nie może dać odpowiedzi na pytanie, czy badany zol jest jednorodny w zakresie wymiarów mikroskopowych i makroskopowych.

Z pośród wyżej wymienionych metod próba na niejednorodność roztworów acetylocelulozy jest metodą, polegającą na czysto subjektywnej ocenie niejednorodności „na oko", a badanie tą metodą oraz fakty, na podstawie których wydaje się ocenę niejednorodności, nie dają się utrwalić ani też interpretować ilościowo.

Metoda oznaczania przędliwości zolów również nie może dać zadowalających wyników, gdyż długość wyciągniętej nitki zolu zależy od takich czynników, jak szybkość jej wyciągania lub grubość pręta, użytego do wyciągania nitki. Poza tym każdy pomiar odnosi się zasadniczo do nie przekraczającej jednego milimetra sześciennego ilości badanego zolu, t.j. do miejsca zerwania wyciąganej nitki zolu. Oczywiste jest, że otrzymany rezultat odnosi się do elementu przestrzennego o najniższej lepkości, gdyż taki właśnie element jest przede wszystkim podatny do rozerwania.

[2]) Prom. org. chim. 1, 224 (1936).

Metoda spływania zolu po drucie z zastosowaniem automatycznej rejestracji zmian, zachodzących w spływającym strumyku, w przeciwieństwie do obu poprzednich metod, daje możność objektywnego określania niejednorodności makroskopowej badanego zolu oraz utrwalania wyniku pomiaru. Z tego więc względu może ona znaleźć zastosowanie z pożytkiem wszędzie tam, gdzie stopień jej czułości jest wystarczający, a więc np. do badania lakierów, lub tp. Do badania jednak wiskozy i innych zolów, stosowanych do wyrobu sztucznych włókien, metoda spływania po drucie jest za mało dokładna, gdyż obserwacje wykonuje się na strumyku zolu, którego średnica według Kamyszana wynosi od 3—5 mm. Gdy weźmiemy pod uwagę, że otworki dysz przędzalniczych do wytwarzania sztucznych włókien posiadają średnicę około 0,1 mm i że cząstki żelu, będące fragmentami silnie spęczniałych włókien celulozowych, posiadają średnicę tegoż rzędu wielkości, to dojdziemy do prostego wniosku, że z jednej strony cząstki żelu o średnicy zbliżonej do średnicy otworka przędzalniczego będą powodowały zaburzenia w procesie przędzenia, z drugiej strony zaś takie cząstki żelu nie uwidocznią się przy tych średnicach strumyka zolu i szybkościach jego płynięcia, jakich wymaga metoda spływania zolu po drucie. Z tego faktu zdawał sobie sprawę Kamyszan i stwierdził, że przy dużych średnicach spływającego strumyka nie uwidoczniają się drobniejsze zawiesiny.

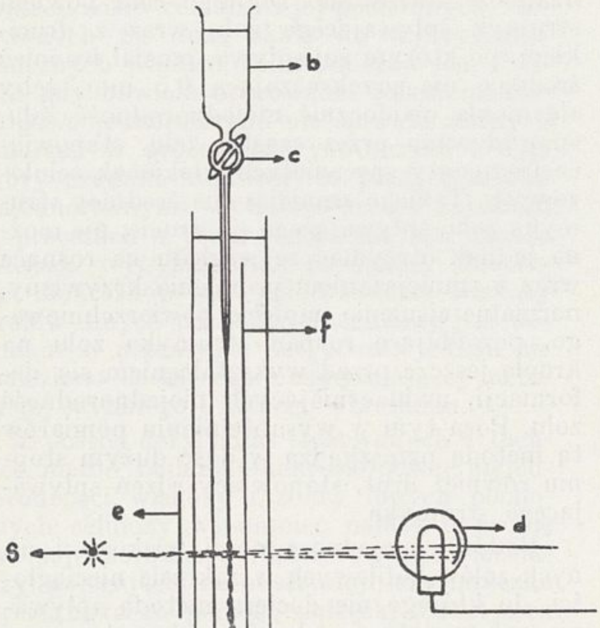
Z wyżej przytoczonych względów metoda spływania zolów po drucie może w przypadku wiskozy znaleźć zastosowanie np. do badania pracy mieszadła, w którym rozpuszcza się ksantogenian, oraz do badania filtracji wiskozy, nie może ona natomiast dać odpowiedzi na pytanie, czy chemiczna strona procesu była należycie przeprowadzona, tj. czy nastąpiło dostateczne przeprowadzenie celulozy w rozpuszczalny ksantogenian. Świadczą o tym dobitnie wyniki podane przez Kamyszana, z których wynika, że wiskoza badana metodą spływania po drucie po dobrym jej wymieszaniu lub przefiltrowaniu wydaje się jednorodna. Tymczasem w przemyśle sztucznych włókien wiadomo powszechnie, że wiskoza otrzymana np. z niedostatecznie sksantogenowanej alkalicelulozy, mimo że została przefiltrowana przez normalnie stosowane materiały filtracyjne, będzie przędła się wadliwie, powodując częste zatykanie otworków w dyszach przędzalniczych i da w rezultacie zły produkt. Przyczyną tego zła jest silnie zwiększona zawartość drobnych cząstek żelu w wiskozie, które na skutek swych niewielkich rozmiarów oraz zdolności do odwracalnych odkształceń pod działaniem jednostronnego ciśnienia przy filtracji, przenikają przez normalnie stosowane filtry aż do dyszy przędzalniczej. Ponieważ cząstki żelu posiadają wymiary zbliżone do wymiarów otworków dyszy przędzalniczej, powodują one przy przechodzeniu przez te otworki, na skutek zwiększenia oporu przepływu, chwilowe zmniejszenie przepływu płynu przędzalniczego, co łatwo prowadzi do jego skoagulowania w otworkach pod działaniem kąpieli strącającej i do zatykania otworków. Cząstki żelu takich rozmiarów nie uwidocznią się jednak przy badaniu niejednorodności wiskozy za pomocą spływania po drucie, wobec czego korzyści z jej stosowania są dość ograniczone.

Metoda spływania po drucie nie da się wysubtelnić tak, by można było przy jej pomocy badać na niejednorodność płyny przędzalnicze filtrowane. Do tego celu bowiem strumyk spływającego zolu wraz z drucikiem, po którym zol spływa, musiał by mieć średnicę nie przekraczającą 0,5 mm, żeby się mogła uwidocznić niejednorodność zolu, spowodowana przez cząstki żelu, stanowiące fragmenty spęczniałych włókienek celulozowych. Takiego zmniejszenia średnicy strumyka zolu, spływającego po drucie, nie można jednak otrzymać ze względu na rosnące wraz z zmniejszaniem promienia krzywizny, normalne ciśnienie napięcia powierzchniowego, powodujące rozpad strumyka zolu na krople jeszcze przed wykształceniem się deformacji, uwidaczniających niejednorodność zolu. Poza tym w wysubtelnieniu pomiarów tą metodą przeszkadza w dość dużym stopniu również drut, stanowiący rdzeń spływającego strumyka.

Badanie niejednorodności wiskozy i innych zolów liofilowych w zakresie nieciągłości, do którego nie dociera metoda spływania zolu po drucie, da się wykonać za pomocą metody, którą można by nazwać „spływaniem zolu w cieczy". Metoda ta opiera się na tych samych zjawiskach fizycznych, co i próba wyciągania nitki z roztworów acetylocelulozy, czy też oznaczania przędliwości zolów oraz metoda spływania zolów po drucie. Podczas gdy jednak wymienione metody przyjmowały bez zastrzeżeń wartość energii na granicznej powierzchni układu gazowo-płynno-gazowego, jaki tworzy strumyk płynu w powietrzu, to metoda spływania zolu w cieczy zerwała z biernym przyjmowaniem tych warunków i poszła po linii celowego dobierania, empirycznego na razie, takiej wartości energii na granicznej powierzchni układu, żeby siły, działające na powierzchnię graniczną, czyli na powierzchnię strumyka spływającego płynu, pozwoliły na wytworzenie się na nim deformacji, zdra-

dzających niejednorodność mechanicznych własności płynu w zakresie wymiarów, decydujących o dobrym przeprowadzeniu w zol substancji wyjściowej.

Dla zilustrowania, w jaki sposób powstają w cienkim strumyku płynu deformacje, zdradzające ewentualną niejednorodność mechanicznych własności płynu, należy zacząć od zjawisk, występujących przy wypływie płynów jednorodnych z kapilary. Otóż na obwód kropli płynu u wylotu kapilary działa siła równa każdoczesnemu ciężarowi kropli, zawieszonej u wylotu kapilary. W momencie, gdy siła ta przekracza wartość iloczynu z obwodu i napięcia powierzchniowego ($2 r \pi \alpha$), następuje szybkie oderwanie się kropli w przypadku płynu mało lepkiego, gdyż wtedy nieznaczny nawet wzrost ciśnienia normalnego, wspomagany ciężarem kropli, z łatwością pokonuje opór, powodowany lepkością płynu. W zolu jednorodnym o dużej lepkości powyższe zjawisko przebiega zasadniczo w taki sam sposób, lecz jest ono nieco zwolnione w czasie; wskutek tego przy określonych wartościach napięcia powierzchniowego płynu, jego szybkości wypływu z kapilary i lepkości, płyn jednorodny zamiast tworzyć kroplę u wylotu kapilary, wyciąga się w strumyk o pewnej długości. Dopiero na końcu strumyka występują wyraźne rytmiczne przewężenia i zgrubienia, prowadzące do rozpadania się strumyka na krople równej wielkości. Urządzenie rejestrujące tego rodzaju deformacje, dałoby krzywą periodyczną.



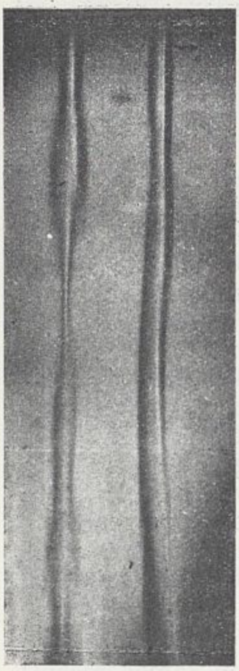
Rycina 1.

Oczywiście zaczątek rytmicznych deformacji strumyka zolu jednorodnego powstaje przy otworze, z którego zol wypływa, początkowo jednak różnice normalnego ciśnienia na przewężeniach i zgrubieniach są bardzo niewielkie, wobec czego pokonywanie lepkości odbywa się początkowo bardzo powoli, a przewężenia i zgrubienia są na dość długim odcinku niedostrzegalne. W miarę jednak wzrostu różnic normalnego ciśnienia na przewężeniach i zgrubieniach deformacje rytmiczne prowadzą już w dość szybkim tempie do rozpadania się strumyka na oddzielne krople.

W przypadku zolu niejednorodnego zjawisko ma przebieg odmienny. W wypływającym strumyku zolu niejednorodnego o lepkości niejednolitej, normalne ciśnienie, napotykając na niejednolity opór, wywołuje przy odpowiednim doborze szybkości płynięcia strumyka, jego ciężaru i napięcia powierzchniowego, jeszcze przed dojściem do skutku deformacji periodycznych, powstających pod działaniem ciężkości i napięcia powierzchniowego, deformacje, spowodowane mechaniczną niejednorodnością strumyka zolu. Urządzenie rejestrujące takie deformacje w zolu niejednorodnym da krzywą aperiodyczną o zmiennej amplitudzie i częstotliwości. Ilościowe przewartościowanie takiej krzywej stanowić będzie miarę makroniejednorodności badanego zolu.

Opisując zjawisko, występujące przy wypływie płynów z kapilary, podkreśliliśmy kilkakrotnie, że dla uwidocznienia niejednorodności zolów konieczne jest dobranie odpowiedniej wartości napięcia powierzchniowego badanego zolu względem ośrodka, w którym zol spływa. Przy stosowaniu metody spływania według Kamyszana, a także przy posługiwaniu się metodą oznaczania przędliwości, nie mamy możliwości regulowania wartości napięcia zolu w stosunku do powietrza, stanowiącego ośrodek, w którym odbywa się pomiar. Dlatego też wymienione metody badania niejednorodności zolów nie znalazły szerszego zastosowania, gdyż nie pozwalały one na uwidocznienie niejednorodności badanych zolów w skali, decydującej o dobrym lub złym przeprowadzeniu w zol danej substancji.

Przy stosowaniu metody spływania zolu w cieczy natomiast łatwo jest dobrać taką wartość napięcia powierzchniowego zolu względem cieczy, która pozwala na wytworzenie się dostatecznie cienkiego strumyka zolu. Poza tym istniejąca przy stosowaniu tej metody możność dobierania ciężaru gatunkowego cieczy pozwala bez stosowania drutu, co ma miejsce w metodzie, podanej przez Kamyszana, na takie zwolnienie płynięcia strumyka zolu, jakie jest najwygod-



Rycina 2.

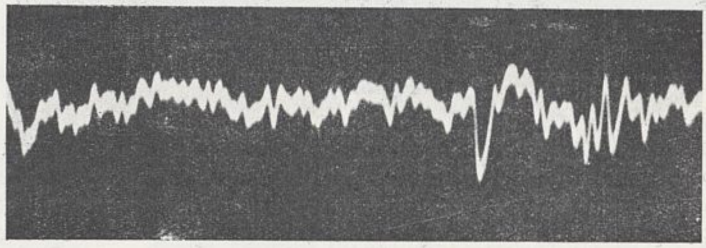
niejsze dla obserwacji lub rejestracji deformacji strumyka.

Metodę spływania zolu w cieczy opracowano przede wszystkim dla badania niejednorodności makroskopowej wiskozy, mając na względzie fakt, że wiskoza stanowi zol, stosowany obecnie na największą skalę w przemyśle.

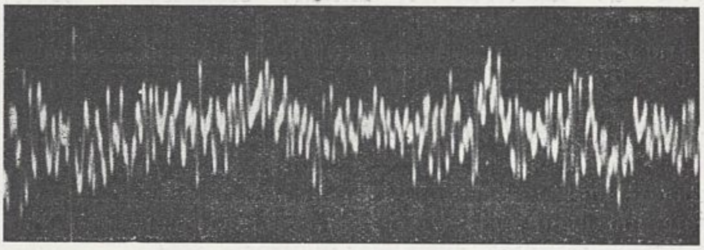
Urządzenie do badania niejednorodności wiskozy za pomocą jej spływania jest przedstawione na rycinie 1. Składa się ono z naczynia szklanego *a* o płaskich i równoległych do siebie ścianach oraz z lejka *b* o wylocie zwężającym się w kapilarę. Do naczynia *a* nalewa się oleju parafinowego z dodatkiem 0,05—0,2% oleju rzepakowego, oliwy lub t.p. mającym na celu obniżenie napięcia powierzchniowego wiskozy względem oleju parafinowego. Wiskozę wprowadza się do lejka *b*, po czym kapilarny wylot lejka wprowadza się do naczynia *a*, napełnionego olejem parafinowym. Przez regulację dopływu wiskozy za pomocą kurka *c* nadaje się spływającemu strumykowi taką średnicę, żeby przy dnie naczynia następowało rozrywanie się strumyka na krople. Przy spokojnym spływaniu strumyka wiskozy już sama obserwacja nieregularności odstępów między poszczególnymi kroplami oraz niejednakowa wielkość kropel może posłużyć do przybliżonej oceny niejednorodności wiskozy. Można też ustawić obok siebie dwa lejki z różnymi wiskozami i po doprowadzeniu obu strumyków do jednakowej średnicy (najlepiej za pomocą lunetki) porównywać niejednorodność obu wiskoz. Zauważyć przy tym należy, że porównywane wiskozy muszą posiadać jednakową lepkość, w przeciwnym bowiem razie nie będą one porównywalne z tego względu, iż lepkość wpływa w znacznym stopniu na czas wykształcenia się deformacji.

Aby wykonać objektywny pomiar niejednorodności badanego zolu, należy zastosować rejestrację deformacji strumyka. Utrwalony obraz przebiegu spływania pozwoli zarówno na porównywanie wyników, otrzymywanych w różnym czasie, jak też może służyć do ilościowego charakteryzowania niejednorodności.

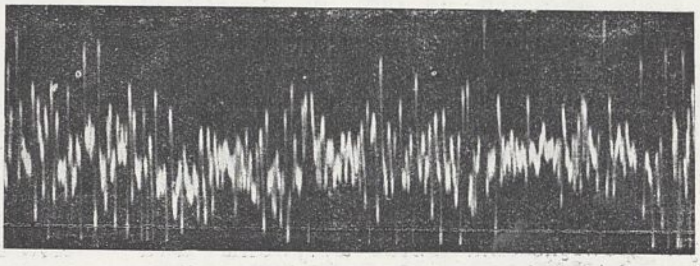
Celem dokonania rejestracji deformacji spływającego strumyka zolu, należy rzucić cień strumyka na oświetloną fotokomórkę lub fotoelement. Zmiany zacienionej powierzchni fotokomórki lub fotoelementu, spowodowane przez deformacje spływającego strumyka wiskozy, powodują wahania natężenia prądu w fotokomórce lub fotoelemencie. Te zmiany, po ich ewentualnym wzmocnieniu, można rejestrować za pomocą galwanometru zwierciadłowego, lub innego urządzenia rejestrującego. W tym celu naczynie *a* ustawia się między źródłem światła *s* i komórką fotoelektryczną lub fotoelementem *d*. Za pomocą odpowiedniego nastawienia diafragmy *e* oraz odpowiednio dobranych soczewek rzuca się na komórkę cień dowolnie krótkiego odcinka strumyka, co przyczynia się w dużym stopniu do precyzji pomiaru. Zamiast ustawiania źródła światła w osi optycznej całego urządzenia, można z korzyścią zastosować oświetlenie boczne strumyka zolu. W tym wypadku oświetlony odcinek strumyka zolu staje się na skutek zja-



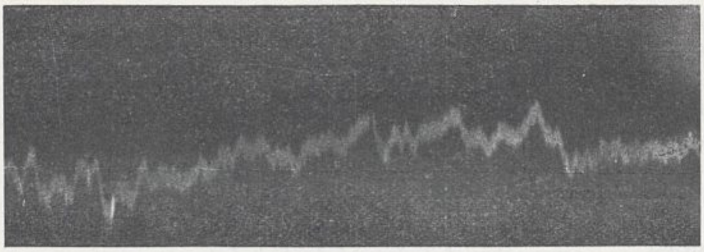
Rycina 3.



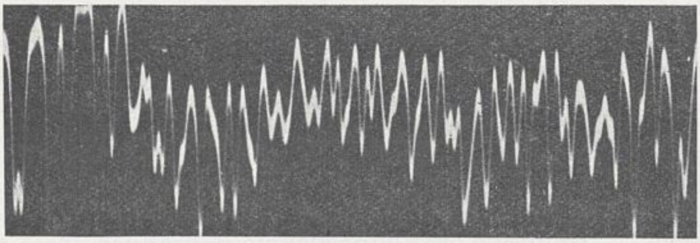
Rycina 4.



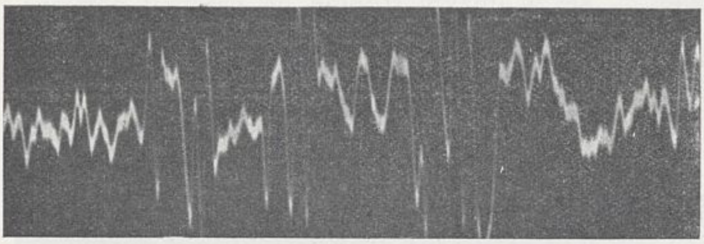
Rycina 5.



Rycina 6.



Rycina 7.



Rycina 8.

wiska Tyndalla wtórnym źródłem światła o natężeniu zmieniającym się zależnie od występujących w nim deformacji. Obraz świecącego odcinka strumyka zolu, rzucony na komórkę fotoelektryczną lub fotoelement, wywołuje zmiany natężenia prądu, proporcjonalne do każdorazowej zmiany średnicy strumyka zolu. Oczywiste jest, że przy rejestracji przebiegu spływania zolu konieczne jest, żeby strumyk zolu zachował stałe położenie w płynie, tj. nie wychodził z „pola widzenia" fotokomórki. W tym celu wylot lejka *b* wprowadza się do rurki *f*, umocowanej w naczyniu *a*, jak to uwidoczniono na rycinie 1; w rurce *f*, posiadającej niewielką średnicę, wraz z spływaniem strumyka zolu odbywa się laminarny przepływ oleju, wobec czego strumyk utrzymuje się dobrze w osi rurki i nie podlega działaniu prądów konwekcyjnych, powstających w oleju pod wpływem ciepła, wydzielanego przez źródło światła. Dla wygaszenia fluorescencji oleju parafinowego przepuszcza się światło, pochodzące ze źródła światła, przez żółty filtr.

Na rycinie 2, przedstawiono w 10-krotnym powiększeniu obraz spływania dwu strumyków wiskozowych w oleju parafinowym. Na prawo uwidoczniony jest strumyk wiskozy przygotowanej z wszelką starannością, na lewo natomiast strumyk wiskozy, przygotowanej bez zachowania specjalnych ostrożności.

Wyniki badania różnych wiskoz za pomocą opisanej metody są uwidocznione na wykresach 3, 4, 5, 6, 7 i 8. Wykresy te sporządzono za pomocą aparatu, przedstawionego na rycinie 1, którego uzupełnienie stanowiło urządzenie rejestrujące. Urządzenie rejestrujące składało się z komórki fotoelektrycznej, wzmacniacza prądu i galwanometru zwierciadłowego. Wychylenia galwanometru notowano na taśmie światłoczułej, przesuwającej się wolno przed szczeliną, ustawioną w płaszczyźnie promienia, odbitego od lusterka galwanometru.

Wykresy 3, 4 i 5 przedstawiają przebieg spływania wiskoz, przygotowanych według tej samej recepty chemicznej. Wiskozy te różnią się pomiędzy sobą tym, że były one sporządzone w różnej aparaturze. Do sporządzenia wiskozy 3 użyto prasy, dającej rękojmię równego odprasowania alkalicelulozy, szczelnego szarpacza i szczelnych puszek do dojrzewania alkalicelulozy. Przy sporządzaniu wiskoz według wykresów 4 i 5 nie zastosowano takich samych środków ostrożności.

Celem uzyskania bardziej przejrzystych wykresów dla następnych pomiarów, przyśpieszono ruch światłoczułej taśmy rejestrującej. Wykresy 6, 7 i 8 zostały właśnie sporządzone przy przyśpieszeniu ruchu światłoczułej taśmy. Z tego też powodu nie można ich wprost porównywać z poprzednimi wykresami. Wykres 6 przedstawia spływanie wiskozy, sporządzonej w aparaturze, zapewniającej dobre warunki merceryzacji, mielenia oraz dojrzewania alkalicelulozy. Wiskoza według wykresu 7 była sporządzona w nieco gorszej aparaturze i z bardziej dojrzałej alkalicelulozy, niż wiskoza według wykresu 6. Dla otrzymania w obu wypadkach wiskoz porównywalnych z sobą, doprowadzono wiskozę 6 przez rozcieńczenie ługiem do tej samej lepkości, jaką posiadała wiskoza 7. Wykres 8 odnosi się do wiskozy 6 przed filtracją.

Na podstawie wyników, uwidocznionych na wykresach, można stwierdzić, że metoda spływania zolów w płynnym ośrodku jest bardzo czułym wskaźnikiem niejednorodności zolów, pochodzącej zarówno od czynników mechanicznych, jak i chemicznych, stosowanych przy ich sporządzaniu. Za pomocą

tej metody badano dotychczas tylko stopień niejednorodności wiskozy. Otrzymane krzywe świadczą o tym, że opisana metoda w zastosowaniu do wiskozy daje wyniki, na podstawie których można znaleźć odpowiedź na pytania, których rozwiązania nie można było osiągnąć za pomocą żadnej z dotychczasowych metod badania wiskozy. Nie ulega wątpliwości, że omawianą metodę można będzie stosować z pożytkiem również do badania innych zolów. W tym celu jednak konieczne będzie dostosowanie napięcia powierzchniowego, lepkości i ciężaru właściwego płynnego ośrodka do właściwości badanego zolu.

Dyrekcji Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu, w osobach Prezesa Zarządu, Inż. Feliksa Wiślickiego oraz Dyrektora, Inż. Michała Hertza, składam podziękowanie za udostępnienie mi środków i za zachętę do wykonania tej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Makroheterogenität von Viskoselösungen.

Bei der Bereitung von technischen Spinnlösungen entstehen meistens heterogene Sole, die verschiedene Mengen von kleinen Gelpartikelchen enthalten. Eine zuverlässige und leicht ausführbare Methode zur Bestimmung der Makroheterogenität der Spinnlösungen wäre für die Kunstfaserindustrie von erheblicher Bedeutung. Es wurde eine Methode beschrieben, welche die Heterogenität der Viskose quantitativ zu bestimmen erlaubt. Diese Methode beruht auf der Auswertung der Deformationen eines im Paraffinöl herabfliessenden Viskosefadens. An Hand von Kurven, die von verschiedenen Viskosen stammen wird bewiesen, dass der Einfluss von chemischen und mechanischen Bedingungen der Viskosebereitung auf die Heterogenität der Viskose sich mit Hilfe dieser Methode gut erkennen und bestimmen lässt.

Forschungslaboratorium der Kunstseidefabrik in Tomaszów Mazowiecki.

Otrzymywanie czystego tlenku glinu z siarczanu glinowego

Sur la production de l'aluminium pur en partant du sulfate d'aluminium.

S. BRETSZNAJDER

Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej.

Nadeszło 15 października 1938

Stworzenie krajowego przemysłu glinowego w oparciu o krajowe surowce natrafiało dotychczas na przeszkodę, jaką był brak opłacalnej metody, pozwalającej przerabiać te surowce, np. glinę lub kaolin na glin metaliczny.

W wyniku prac, wykonanych w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej został obecnie opracowany sposób otrzymywania czystego tlenku glinowego, nadającego się do dalszej przeróbki na aluminium[1]). Według nowej metody wytwarza się najpierw z gliny w tani i prosty sposób bardzo czysty siarczan glinu[2]); prażąc następnie ten produkt otrzymuje się tlenek glinu i gazy (SO_3, SO_2, O_2), które można z powrotem przerobić na kwas siarkowy potrzebny do procesu.

Wytwarzanie tlenku glinu z siarczanu drogą rozkładu w wysokiej temperaturze już wielokrotnie patentowano[3]); proces rozkładu był badany przez Z. Wöhlera, W. Plüdemanna i P. Wöhlera[4]), którzy oznaczyli prężności rozkładowe $Al_2(SO_4)_3$ w obszarze temperatur 570—750°, natomiast nie badali prężności równowagowych reakcji odwrotnej ($Al_2O_3+SO_3$). Z tego względu znalezione przez nich wartości są niezbyt pewne[5]).

Celem wyjaśnienia możliwości zastosowania termicznego rozkładu siarczanu glinu w technice należało zebrać dane o szybkości reakcji, stężeniu i o składzie gazów, uzyskiwanych podczas prażenia (ilości SO_2 i SO_3 w gazach) oraz ustalić warunki optymalne prowadzenia procesu.

Jako produkt wyjściowy do doświadczeń posłużył siarczan glinu, sporządzony z gliny kaolinowej nieszlamowanej w dużej aparaturze półtechnicznej, o zdolności produkcyjnej ok. 200 kg siarczanu glinu na dobę.

Produkt ten, zawierający w postaci siarczanów 14,9% Al_2O_3 i 0,0065% Fe został odwodniony i lekko przeprażony przez 90 minut w temperaturze ok. 550° celem usunięcia śladów wody, poczem rozdrobniony

[1]) S. Bretsznajder. pat. pol. 25713.

[2]) J. Zawadzki i S. Bretsznajder. Przemysł Chem. **20**, 229, (1936); S. Bretsznajder tamże **20**, 253, (1936).

[3]) J. Webster. pat. niem. 18721; — P. Askenasy i M. Dreyfus. pat. niem. 383434 i 406063; O. Lederer. pat. czes. 30448; R. Jacobssen. pat. pol. 5357 itd.

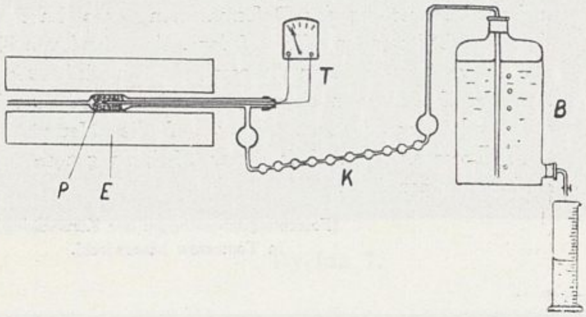
[4]) Ber. **41**, 703, (1908).

[5]) J. Zawadzki i S. Bretsznajder. Bull. Acad. Pol. Sci. **1937**, 271; Z. physik. Chem. B. **40**, 158, (1938).

i odsiany. Do doświadczeń użyłem frakcji o ziarnach Ø 0,8—2,2 mm. Odwodnione ziarna były silnie porowate i wyglądem przypominały zakrzepłą pianę.

Wykonałem doświadczenia metodą przepływową[6]) prowadząc rozkład bądź w strumieniu powietrza, bądź dwutlenku węgla względnie gazów spalinowych.

Zastosowana aparatura (rycina 1) składała się z pieca elektrycznego *E*, w którym znajdowała się kwarcowa pipeta *P* z odważoną ilością $Al_2(SO_4)_3$, połączona z pochła-



Rycina 1.

niaczem 10-kulkowym *K*, zawierającym 0,1 *n* roztwór J. Celem wywołania przepływu gazu drugi koniec pochłaniacza był połączony z butlą Mariotte'a *B*; regulując i mierząc szybkość wypływu wody z butli oznaczałem szybkość i ilość przepływającego przez aparaturę gazu. Ważąc pipetę kwarcową przed doświadczeniem i po rozkładzie, oznaczałem stratę na wadze *S*, równą ilości wydzielonych gazów: $SO_2 + SO_3 + \frac{1}{2} O_2$. Dwutlenek siarki, zatrzymany w pochłaniaczu z jodem oznaczałem miareczkowo. Termopara *T*, umieszczona w pochwie kwarcowej w środku pipety wskazywała temperaturę ładunku. Do każdego rozkładu brałem świeży ładunek 0,7—2,5 g $Al_2(SO_4)_3$; czas trwania doświadczenia wynosił 5′, lub 3′ (wyjątkowo 60′ i 10′).

Sposób obliczenia wyników pomiarów najlepiej można wyjaśnić na przykładzie obliczenia wyników jednego z pierwszych doświadczeń: do reakcji odważyłem $M = 2{,}509$ g $Al_2(SO_4)_3$ umieściłem w ogrzanym piecu i po ogrzaniu się ładunku do temperatury pieca, $t = 870^0$, (po upływie ok. 3′) zacząłem przepuszczać powietrze. Doświadczenie trwało $\tau = 5'$; w tym czasie zebrałem $V = 1300$ cm³ wody z butli Mariotte'a, tyle zatem przeszło powietrza przez aparaturę.

Miareczkując roztwór jodu tiosiarczanem znalazłem, że zostało pochłonięte $m = 0{,}103$ g $SO_2 = 37{,}5$ cm³ SO_2.

Strata na wadze pipety z ładunkiem (t. j. $SO_3 + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ wydzielony) wyniosła $S = 0{,}499$ g.

[6]) S. Bretsznajder. Roczniki Chem. **12**, 551, (1932)

Z powyższych cyfr można wyliczyć:

1) Szybkość przepływu gazu

$$v = \frac{1300}{5} = 260 \text{ cm}^3/\text{min}.$$

2) Stopień rozkładu w %

$$R = \frac{0{,}499 \cdot 342 \cdot 100}{2{,}509 \cdot 240} = 28{,}4\%$$

3) Szybkość reakcji rozkładu obliczoną na jednostkę ładunku i czasu[7]):

$$\gamma = \frac{0{,}499}{2{,}509 \cdot 5} = 0{,}0398$$

4) Skład procentowy gazu z pieca: ilość SO_2 — 37,5 cm³ wagi 0,103 g odpowiada

$$\frac{0{,}103 \cdot 80}{64} = 0{,}128 \text{ g } (SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2).$$

Ilość SO_3 niezdysocjowanego: 0,499—0,128=

$$= 0{,}371 \text{ g, objętość } \frac{0{,}371}{3{,}33} 1000 = 111{,}5 \text{ cm}^3.$$

Ogólną objętość przed absorpcją: 1300 + + 37,5 + 111,5 = 1449 cm³. Stąd wynika:

$$\%\ SO_2 = \frac{37{,}5}{1449} = 2{,}6;$$

$$\%\ SO_3 = \frac{111{,}5}{1449} = 7{,}7$$

5) Część niezdysocjowaną SO_3 w gazie

$$W = \frac{0{,}371}{0{,}499} 100 = 74{,}3\%.$$

Określenie wartości % SO_2, % SO_3 i *W* jest ważne dla wyjaśnienia możliwości regeneracji kwasu siarkowego.

Wyniki części wykonanych doświadczeń zestawiłem w tablicy 1; z cyfr przytoczonych można wysnuć szereg wniosków. Uderza przede wszystkim wysoka zawartość SO_3 w gazach, znacznie wyższa od wartości równowagowych. Według Bodensteina i Pohla[8]) część niezdysocjowana SO_3 w gazach = *W* powinna wynosić w 700⁰— 51,5% SO_3, w 800⁰ –30,1%, w 900⁰—16,0%; w rzeczywistości nawet powyżej 900⁰ ponad 80% ilości wprowadzonej SO_3 pozostaje niezdysocjowane.

Wynika stąd, że $Al_2(SO_4)_3$ rozkładając się wydziela SO_3, dysocjujący następnie dość wolno na $SO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

Jak stwierdziłem, produkt reakcji (Al_2O_3) przyśpiesza katalitycznie, jednak słabo, rozkład SO_3: np. prowadząc rozkład $Al_2(SO_4)_3$

[7]) Taki sposób obliczania szybkości reakcji w układach niejednorodnych nie jest ścisły i może służyć jedynie dla przybliżonej orientacji, por. J. Zawadzki i S. Bretsznajder. Trans. Far. Soc. **24**, 951, (1938).

[8]) Z. Elektrochem. **11**, 384, (1905).

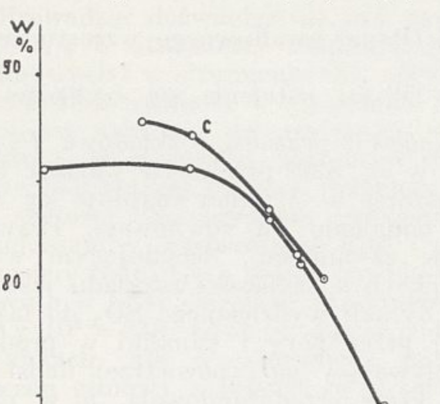
TABLICA 1.
Zestawienie doświadczeń nad rozkładem $Al_2(SO_4)_3$.

Nr	t°C	*M* g	min	*V* cm³	*S* g	*m* 10³ g · SO_2	*v* cm³/min	*R* %	γ . 10³	SO_2 %	SO_3 %	*W* %
1	780	1,420	60	740	0,140	31	12,3	14,1	1,64	1,5	3,5	71,5
2	780	0,940	10	3480	0,110	13,1	348	16,8	11,8	0,14	0,80	85,5
3	820	2,303	10	305	0,232	55,5	30,5	14,4	10,3	5,3	13,2	70,5
4	820	1,923	3	1140	0,238	23,4	380	17,7	41,2	0,71	5,27	88 2
5	820	0,907	3	5420	0,244	23,7	1807	33,5	89,5	0,16	1,19	87,8
6	830	1,692	3	1680	0,287	29,2	560	24,3	56,5	0,61	4,35	88,4
7	850	2,178	3	3220	0,652	59,0	1073	30,0	100	0,63	5,12	88,5
8	850	0,989	5	2570	0,344	40,4	514	49,7	69,5	0,55	3,3	85,6
9	850	1,153	3	4820	0,442	45,6	1606	54,6	128	0,34	2,36	87,1
10	850	2,482	5	1065	0,497	91,0	213	28,5	40	2,7	9,6	77,0
11	850	1,036	5	1480	0,229	32,8	296	30,1	42,2	0,78	3,75	82,0
12	870	2,444	5	345	0,538	139	69	31,5	44,2	10	22	68,0
13	885	2,531	5	210	0,690	178,5	42	39,0	54,5	15,6	34,1	68,0
14	885	0,962	5	3020	0,492	66	604	73,2	102	0,76	3,95	83,4
15	885	1,140	3	4770	0,527	69,5	1590	66,2	154	0,52	2,70	83,6
16	900	1,159	3	1770	0,707	107	590	87,1	203	2,0	8,8	81,2
17	900	0,995	3	2380	0,538	80,5	794	77,4	180	0,99	5,25	81,5
18	900	1,021	3	950	0,445	74,5	317	62,0	145	2,5	9,8	79,1
19	910	0,874	3	3080	0,472	75,7	1030	77,2	180	0,86	3,57	80,1
20	940	0,977	3	1500	0,602	123	500	88,0	206	2,7	8,0	74,5
21	960	0,902	3	1610	0,582	145	535	92,0	215	3,1	6,8	69,2

w 930° znalazłem w pewnym doświadczeniu, że część niezdysocjowana $SO_3 = W = 71,7\%$; gdy powtórzyłem doświadczenie w takich samych warunkach, przepuszczając jednak gazy z SO_3 przez ogrzaną do 930° warstwę Al_2O_3, otrzymanego również z $Al_2(SO_4)_3$, znalazłem $W = 63\%$ SO_3 niezdysocjowanego, więc o 8,7% mniej.

Niezupełnie zrozumiały jest fakt, że w warunkach moich doświadczeń zawartość tlenu w gazach nie wpływała w sposób widoczny na stopień dysocjacji SO_3—prowadząc rozkład bądź w powietrzu, bądź w dwutlenku węgla, znajdowałem w obu przypadkach prawie jednakowe wartości *W*% (np. 88,5% SO_3 w powietrzu, 88,0% w CO_2).

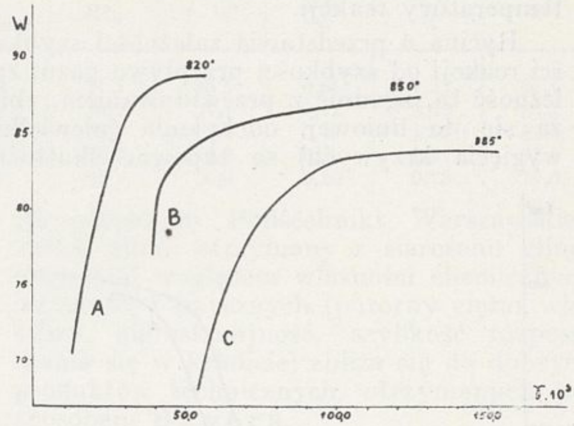
Obecność gazów redukujących (np. w spalinach) bardzo znacznie obniża % SO_3 w gazie poreakcyjnym, jak stwierdziłem w atmosferze redukującej pozostaje przeciętnie zaledwie 30—40% ilości wprowadzonego SO_3.



Rycina 2.

Wykres 2 przedstawia zależność wartości *W* od temperatury, dla przepływu:

krzywa *A* poniżej 100 cm³/min
krzywa *B* 500— 800 ,,
krzywa *C* 1000—1800 ,,



Rycina 3.

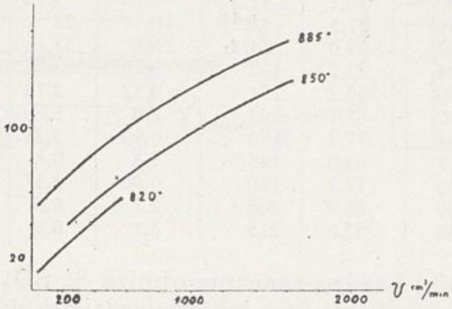
Widać, że im niższa jest temperatura reakcji i im szybszy przepływ, tym wolniej dysocjuje SO_3, jednakowoż poniżej 830° wpływ temperatury na wartość *W* jest niewielki.

Znaczne powiększenie szybkości przepływu gazu również nie zwiększa odpowiednio wartości *W* (krzywe *B* i *C* bardzo bliskie). Jeszcze lepiej widać to na wykresie 3, przedstawiającym zależność wartości *W* od szybkości rozkładu γ. Na krzywych występują dość ostre zagięcia. Zwiększając powyżej

pewnej granicy szybkość rozkładu nie zmniejszamy niemal wcale stopnia dysocjacji SO_3.

Można przypuścić, że część SO_3 ulega dysocjacji w zetknięciu z produktem reakcji (Al_2O_3) już zaraz po rozkładzie $Al_2(SO_4)_3$; skutkiem tego wzrost szybkości przepływu gazu obojętnego, ułatwiającego dyfuzję i zwiększającego szybkość usuwania SO_3 ze strefy dysocjacji może zwiększyć tylko do pewnych granic wartość *W*.

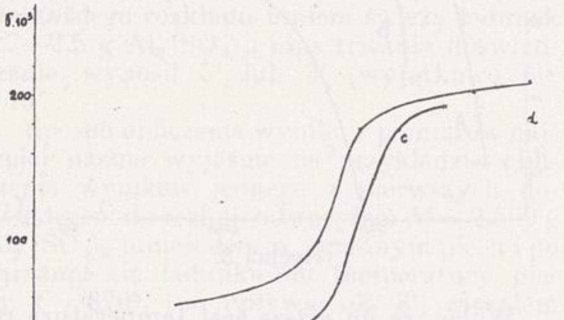
Obok stopnia dysocjacji SO_3 zawartości % SO_3 i SO_2 są ważnym czynnikiem, decydującym o możliwości regeneracji H_2SO_4



Rycina 4.

w procesie technicznym. Jak wynika z cyfr tablicy 1, stężenia tych gazów zmieniać się mogą w szerokich granicach (SO_2 0,14÷15,6%; SO_3 0,80÷34,1%) i zależą od szybkości reakcji rozkładu, więc od szybkości przepływu gazu przez aparaturę oraz od temperatury reakcji.

Rycina 4 przedstawia zależności szybkości reakcji od szybkości przepływu gazu; zależność ta, zgodnie z przewidywaniem, zbliża się do liniowej, odchylenia (niewielkie wygięcia krzywych) są zapewne skutkiem



Rycina 5.

niewydążania procesu dyfuzji SO_3 do fazy gazowej, wtedy, gdy szybkość przepływu gazu jest duża.

Krzywe zależności szybkości reakcji od temperatury (rycina 5) posiadają kształt dość trudny do wytłumaczenia. Krzywa *I* została wykreślona dla doświadczeń, prowadzonych przy szybkości przepływu $v = 200$ do 400 cm³/min, krzywa *II* dla $v = 500$ do 800 cm³/min.

Ponieważ szybkość rozkładu zależy od oddalenia od równowagi[9]), wyrażającego się różnicą między ciśnieniem P_{SO_3} nad układem w danej chwili, a ciśnieniem równowagowym P_0, ważne jest ustalenie, w jakim oddaleniu od równowagi prowadziłem rozkłady w omawianych doświadczeniach, wykonanych pod ciśnieniem $P = 1$ atm. W ö h l e r i współpracownicy (l. c.) znaleźli, że nad $Al_2(SO_4)_3$ prężność rozkładowa $P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$ osiąga $P = 1$ atm w ok. 750° ciśnienie cząstkowe P_{SO_3} wynosi zaledwie 154,5 mm sł. Hg. Ponieważ stwierdziłem, że dysocjacja SO_3 w warunkach moich doświadczeń przebiega powoli (dysocjuje kilkanaście procent SO_3), szybki rozkład siarczanu glinowego musi zacząć się nie w 750°, lecz w temperaturze znacznie wyższej, mianowicie wtedy, gdy prężność rozkładowa P_{SO_3} nad układem przekroczy wartość 1 atm. Opierając się na liczbach W ö h l e r a znalazłem za pomocą przybliżonego wzoru N e r n s t a ciepło rozkładu $Al_2(SO_4)_3$ $Q = 128{,}500$ cal[10]) i zależność prężności rozkładowej od temperatury:

$$\lg Kp = -\frac{128{,}500}{4{,}57 \cdot T} + 5{,}25 \lg T + 9{,}9$$

Stąd obliczyłem ciśnienia równowagowe SO_3 nad układem Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, SO_3:

t °C	820°	840°	880°
P_{SO_3} atm	1,10	1,62	3,38

Na wykresie 5 należy odróżnić trzy obszary temperatur i szybkości:

1) Obszar powolnego wzrostu szybkości *a—b*.

2) Obszar gwałtownego wzrostu szybkości *b—c*.

3) Obszar ustalenia się szybkości *c—d*.

Ponieważ prężność rozkładowa P_{SO_3} dopiero w ok. 820° przekracza wartość 1 atm, w obszarze *a—b* układ znajduje się w małym oddaleniu od równowagi. Prawdopodobnie czynnikiem, decydującym w tych warunkach o szybkości rozkładu jest szybkość dyfuzji wydzielanego SO_3 do fazy gazowej przez pory i kanaliki w produkcie; przepływający gaz (powietrze) unosi część SO_3, która przedyfundowała, a w miejsce usuniętego tą drogą SO_3 powstają nowe ilości z rozkładu $Al_2(SO_4)_3$. Na słuszność ta-

[9]) J. Z a w a d z k i i S. B r e t s z n a j d e r. Z. physik. Chem. A. **22**, 60, (1933); Z. Elektrochem. **41**, 215, (1935).

[10]) Brak bezpośrednich pomiarów termochemicznych. Intern. Critical Tables of Numer. Data Chemistry podaje błędnie ciepło tworzenia się $Al_2(SO_4)_3$ $Q = 2990$ *k* J, obliczone z cyfr Wöhlera, jednak bez uwzględnienia dysocjacji SO_3.

kiego wyjaśnienia wskazuje mały wzrost szybkości reakcji w miarę podnoszenia temperatury (jak wiadomo, podniesienie temperatury przyśpiesza nieznacznie procesy dyfuzyjne[11]).

W obszarze gwałtownego wzrostu szybkości (*b*—*c*) układ znajduje się w temperaturach, w których prężność rozkładowa P_{SO_3} jest znacznie wyższa od 1 atm; w tych warunkach zapewne SO_3 uchodzi przez pory i kanaliki skutkiem wytwarzania się nadciśnienia w miejscu reakcji, proces dyfuzyjny unoszenia SO_3 przez przepływający gaz (powietrze) jest bez znaczenia.

Występowanie przegięcia *c* i istnienie obszaru temperatur *c*—*d*, w którym znów szybkość rozkładu wzrasta powoli ze wzrostem temperatury można wyjaśnić w sposób następujący: reakcja $Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3SO_3 - 128{,}5$ kal jest silnie endotermiczna — gdy szybkość reakcji jest bardzo wielka, prawdopodobnie piec nie może dostarczyć w jednostce czasu tyle ciepła, ile potrzeba do rozkładu; proces doprowadzenia ciepła staje się procesem najwolniejszym, decydującym o szybkości reakcji. Wskutek tego w temperaturach, leżących powyżej 900°, szybkości rozkładu są bliskie siebie, niezależnie od temperatury i szybkości przepływu (dośw. 19, 20, 21 tablica 2).

go. By zobrazować wpływ tego czynnika na szybkość rozkładu i skład gazów poreakcyjnych, przytaczam tu wyniki jednego z doświadczeń, w którym ładunek $M = 1{,}692$ g $Al_2(SO_4)_3$ był stopniowo rozkładany w 830° w pięciu kolejnych pomiarach. Sposób wykonania doświadczeń tego typu tym się różnił od wyżej opisanych, że po każdym pomiarze ładunku nie usuwano z pipety kwarcowej, lecz wprowadzano znów do pieca i rozkładano dalej.

W miarę postępującego rozkładu szybkość rozkładu maleje bardzo znacznie (w związku z tym spada % SO_2 i SO_3 w gazie), maleje również ilość niezdysocjowana SO_3, wyrażająca się stosunkiem *W*. Inne doświadczenia tego rodzaju potwierdzają powyższe obserwacje.

Z opisanych doświadczeń wynika, że do rozłożenia siarczanu glinowego wystarcza ogrzanie próbki w temperaturze 850—900°. Ponieważ jednak siarczan glinu, prażony w tak niskiej temperaturze jest silnie higroskopijny i skutkiem tego nie nadaje się do elektrolitycznego otrzymywania Al, należy produkt rozkładu (podobnie jak Al_2O_3 otrzymywany fabrycznie innymi sposobami) przeprażyć w 1200—1300°.

Jak wykazały szczegółowe próby porównawcze, wykonane w Zakładzie Technologii

TABLICA 2.

Nr.	min.	V cm³	S	$m\,10^3$ gSO_2	v cm³/min	$R\%$	$\gamma \cdot 10^3$	SO_2 %	SO_3 %	W
1	3'	1680	0,287	29,2	560	24,3	56,5	0,61	4,35	88,4
2	3'	1600	0,174	19,6	533	38,9	34,3	0,42	2,62	86,2
3	10'	3040	0,231	33,4	304	58,4	13,6	0,40	1,85	82,3
4	10'	3850	0,199	27,9	385	75,2	12,8	0,26	1,27	82,5
5	10'	3080	0,101	17,0	308	83,7	6,0	0,20	0,78	79,0

Prowadząc doświadczenia nad rozkładem $Al_2(SO_4)_3$ w atmosferze redukującej gazów spalinowych i w strumieniu CO_2 zauważyłem że szybkość rozkładu w atmosferze CO_2 nie różni się wyraźnie od szybkości rozkładu $Al_2(SO_4)_3$ w powietrzu, natomiast w atmosferze redukującej rozkład przebiega znacznie szybciej. Na przykład prowadząc doświadczenie w temperaturze 870° i stosując atmosferę redukującą spalin (szybkość przepływu $v = 1470$ cm³/min) otrzymałem wartość $\gamma \cdot 10^3 = 318$, podczas, gdy w podobnych warunkach, ale w atmosferze powietrza, siarczan glinowy rozkładał się z szybkością $\gamma \cdot 10^3 = 154$, więc dwukrotnie wolniej.

Wyniki, uzyskane w doświadczeniach, zależą od jeszcze jednego czynnika, który dotychczas nie był omawiany, mianowicie od stopnia rozkładu ładunku siarczanu glinowe-

Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, tlenek glinu, otrzymany z siarczanu glinowego pod względem własności chemicznych (czystość) i fizycznych (pozorny ciężar właściwy, higroskopijność, szybkość rozpuszczania się w kriolicie) zbliża się do dobrych produktów technicznych, otrzymanych np. sposobem Bayera.

Na zakończenie uważam za miły obowiązek wyrażenie podziękowania Panu prof. dr J. Zawadzkiemu za żywe zainteresowanie się niniejszą pracą.

ZUSAMMENFASSUNG.

Darstellung von reinem Aluminiumoxyd aus Aluminiumsulfat.

1. Die thermische Zersetzung des Aluminiumsulfats unter Anwendung der Strömungsmethode wurde studiert.

2. Es wurde festgestellt, dass die Zersetzung unter Bildung von SO_3 verläuft, welches zum Teil langsam weiter dissoziert. Aus diesem Grunde enthalten die Reacktionsgase viel mehr SO_3, als dies der Lage des Gleichgewichts der Reacktion $SO_3 = 2\ SO_2 + O_2$ entsprechen würde.

[11]) H. S. Taylor *A Treatise on Physical Chemistry* (1931) II, 102.

3. Zeichnung 2 stellt die Abhängigkeit der W-Werte von der Temperatur, Zeichnung 3, von der Reacktionsgeschwindigkeit dar. W ist das Verhältniss der Menge des unzersetzten zu der Gesamtmenge des ausgeschiedenen SO_3.

4. Aus Zeichnung 4 und 5 ist die Abhängigkeit der Reacktionsgeschwindigkeit γ von der Strömung geschwindigkeit und von der Temperatur ersichtlich. Als die wahrscheinlichste Erklärung der Gestalt der Kurve 5, insbesondere der geringen Neigung der Aeste a—b und c—d wurde angenommen, dass im Gebiete der niedrigen Temperaturen (a—b) die Abfuhr des SO_3 (Diffusion) geschwindigkeitsbestimmend ist; im Gebiete der hohen Temperaturen (c—d) wird die Geschwindigkeit des Reacktionsverlaufs durch das Tempo der Wärmezufuhr bedingt.

Institut f. chemisch anorganische Technologie der Technischen Hochschule. Warszawa.

Działanie azotu na parę wodną w łuku elektrycznym

L'action de l'azote sur la vapeur d'eau dans l'arc voltaïque

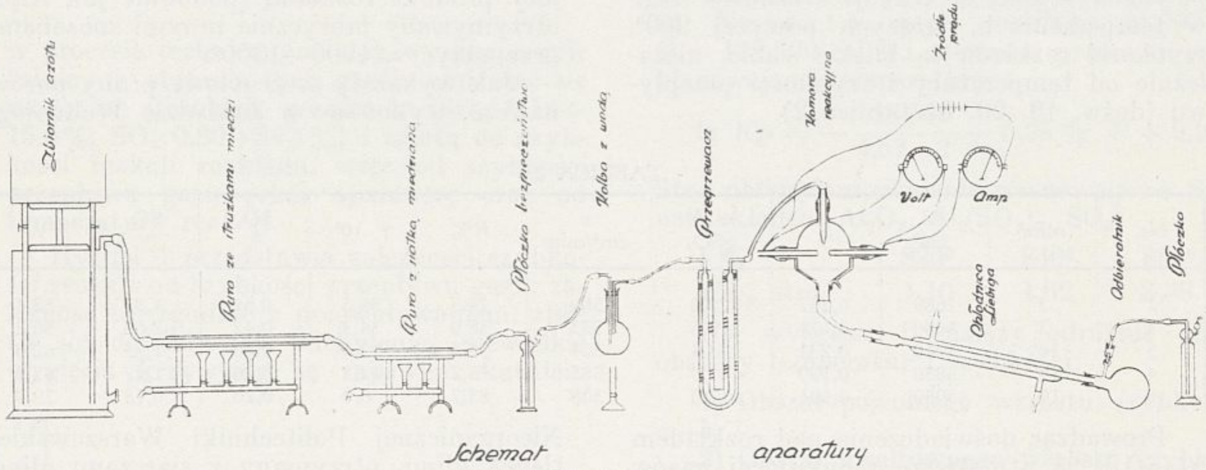
M. CENTNERSZWER i Z. KOŻUCHOWSKI†[1])

Uniwersytet Józefa Piłsudskiego w Warszawie. Zakład Chemii Fizycznej

Nadeszło 15 września 1938

Znana metoda otrzymywania azotu polega na rozkładzie azotynu amonu na azot i wodę według równania:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O + 73000 \text{ kal.}$$



Rycina 1.

Ponieważ reakcja ta jest egzotermiczna, przeto należy przewidywać, że w bardzo wysokiej temperaturze daje się ona odwrócić, czyli że w tych warunkach oczekiwać należy łączenia się azotu z wodą i powstawania azotynu amonu. W tym celu wykonane były przez nas następujące doświadczenia.

I. Komora reakcyjna.

Po wielu próbach, których nie będziemy tutaj opisywali, zatrzymaliśmy się na przyrządzie, którego szkic podany jest na rycinie 1. Właściwa komora posiadała kształt półkuli, zamkniętej w dolnej części stożkiem. Była ona zrobiona z pireksu i zaopatrzona w cztery otwory. Przez górny otwór A wprowadzona była rurka o stożkowatym końcu, służąca do wpuszczania mieszaniny gazów. Przez dolny otwór B odprowadzano produkty reakcji. Przez dwa boczne otwory wprowadzane były rurki metalowe (z miedzi, żelaza, niklu itp.), pomiędzy końcami

[1]) Zbigniew Euzebiusz Kożuchowski, ur. 16. XII. 1907 r. w Mińsku Mazowieckim, ukończył w mieście urodzenia szkołę średnią w roku 1925 i wstąpił bezpośrednio po jej ukończeniu na wydział filozoficzny Uniwersytetu Warszawskiego. Zapisał się on początkowo na sekcję matematyczną, ale już w następnym roku przeniósł się na sekcję chemiczną. Kiedy w r. 1929 został otwarty Zakład Chemii Fizycznej na Uniwersytecie, ś. p. Kożuchowski wstąpił do tego zakładu jako pierwszy praktykant i poświęcił się odtąd chemii fizycznej. W r. 1932 wykonał on pracę magisterską, której treść stanowi część niniejszego artykułu. Ciężka choroba płucna zmusiła go jednak do przerw nia studiów na dłuższy czas. W r. 1935 ś. p. Kożuchowski został asystentem w Zakładzie Chemii Fizycznej. Stan jego zdrowia poprawił się przejściowo o tyle, że Kożuchowski mógł z całym oddaniem się spełniać swe obowiązki pedagogiczne, poświęcając się jednocześnie pracy naukowej. Niestety, w r. 1938 złośliwa choroba wystąpiła z jeszcze większą mocą. Skutkiem niej Zbigniew Kożuchowski zmarł dnia 30 maja b. r.

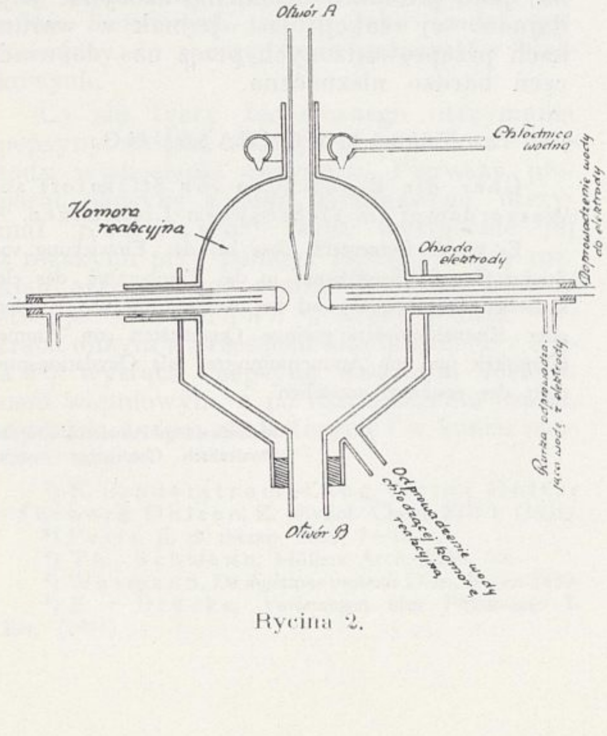
M. C.

których wytwarzano łuk elektryczny. Rurki te były w środku puste i zaopatrzone w boczniki, jak to wskazano na rysunku. Wewnątrz rurek metalowych znajdowały się rurki szklane, przez które przepuszczano silny strumień zimnej wody. Woda ściekała przez boczniki. Prócz tego chłodzono wodą zewnętrzne ścianki komory reakcyjnej. Woda wpływała do rurki, otaczającej górną szyjkę komory, wyciekała przez wąskie otwory, znajdujące się w dolnej części rurki, i spływała po ścianach komory do lejkowatego naczynia, otaczającego dolną część komory, po czym spływała przez boczną rurkę, umieszczoną w dolnej części lejka.

Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 2 do 3 mm. Napięcie na elektrodach—25 do 40 V. Natężenie prądu wynosiło średnio około 10 amp. Do otrzymania łuku stosowano prąd s t a ł y; w tych warunkach łuk elektryczny płonął stale na elektrodach metalowych. Pod wpływem prądu gazów łuk wyginał się i osiągał długość 10 do 15 mm. Szybkość przepływających gazów nie przekraczała 15 litrów na godzinę i była regulowana w ten sposób aby łuk elektryczny się nie przerywał.

II. P r z y g o t o w a n i e m i e s z a n i n y a z o t u z p a r ą w o d n ą.

Azot techniczny, używany do tych doświadczeń, otrzymywano z butli stalowej i przechowywano w zbiorniku o pojemności 50 l. Ponieważ azot „techniczny" zawiera tlen, przeto po wyjściu ze zbiornika przepuszczano go przez rurkę ze strużynami miedzianymi, a później przez siatkę miedzianą. Obie rurki były ogrzewane w piecykach gazowych, jak to wskazano na rycinie 2. Oczyszczony w ten sposób azot



Rycina 2.

przechodził przez płuczkę, zawierającą alkaliczny roztwór pirogalolu, i przez kolbę, zawierającą gorącą wodę (około 90^0), gdzie nasycał się parą wodną. Dla uniknięcia skraplania się pary, które wywoływało gaśnięcie płomienia łuku, mieszaninę azotu z parą wodną przegrzewano w elektrycznym przegrzewaczu do 130^0. Z przegrzewacza mieszanina gazów wchodziła bezpośrednio do komory reakcyjnej, następnie zaś—po przejściu przez łuk elektryczny—skraplała się w chłodnicy. Reszta gazów, nieskroplonych w odbieralniku, przechodziła przez dwie płuczki, napełnione wodą, służące do pochłaniania resztek produktów reakcji.

Zawartość odbieralnika i płuczek, umieszczonych za odbieralnikiem, spłukiwano do kolby, dodawano kilka cm^3 stężonego roztworu NaOH i oddestylowywano 50 cm^3 do cylindra, w którym przeprowadzano próbę na amoniak za pomocą odczynnika Nesslera. Resztę zaś cieczy, zawartej w kolbie destylacyjnej—po oddestylowaniu amoniaku—badano za pomocą brucyny i dwufeniloaminy na kwas azotowy i tlenki azotu.

III. P r z e b i e g d o ś w i a d c z e n i a.

Rozpoczynając doświadczenie, otwierano kurek zbiornika azotu i przepuszczano azot w ciągu 5 minut przez aparat w celu usunięcia zeń powietrza. Po 5 minutach zapalano palniki pod rurkami, zawierającymi strużyny miedzi i siatkę miedzianą. Następnie rozpoczynano ogrzewanie kolby z wodą, włączając równocześnie przegrzewacz pary. Wówczas zapalano łuk elektryczny i regulowano kurkiem szybkość dopływu gazu, tak aby strumień gazu nie spowodował gaśnięcia łuku. Po upływie 40 do 60 minut, gaszono palniki i przepędzano azot jeszcze w ciągu 10 minut w celu usunięcia resztek produktów reakcji do odbieralnika. Następnie przystępowano do analizy produktów, zawartych w odbieralniku oraz w płuczkach, umieszczonych za odbieralnikiem.

IV. A n a l i z a p r o d u k t ó w r e a k c j i.

Jakościowe badanie zawartości odbieralnika, przy użyciu elektrod miedzianych, żalaznych oraz niklowych, wykazało obecność amoniaku oraz azotu, związanego pod postacią tlenków. Doświadczenia natomiast, do których użyto elektrod węglowych, nie wykazały, ani amoniaku, ani tlenków azotu.

Ze względu na małe ilości produktów reakcji można było oznaczać amoniak jedynie na drodze k o l o r y m e t r y c z n e j, przez porównanie z roztworami chlorku amonu o znanej zawartości. Tlenki azotu natomiast oznaczono metodą K j e l d a h l a. A mianowicie: do kolby destylacyjnej, zawie-

rającej pozostałość po oddestylowaniu amoniaku, dodawano kilkanaście cm^3 $2n$ roztworu KOH, dopełniano wodą i wrzucano kilkanaście ziarenek stopu Devardy.

Następnie oddestylowywano około 250 cm^3 roztworu do kolby, zawierającej 30 cm^3 $0,05n$ H_2SO_4. Pozostały kwas odmiareczkowywano równoważnym roztworem NaOH.

V. Wyniki doświadczeń.

Na podstawie wykonanej analizy obliczano, ile mg amoniaku i ile mg tlenków azotu powstało w czasie doświadczenia z określonej ilości azotu. Stąd obliczano, jaki procent azotu, biorącego udział w reakcji, został związany jako amoniak i jaki procent azotu został związany w postaci tlenków azotu. W ten sposób można było dalej obliczyć ogólny procent związanego azotu. Ponieważ we wszystkich próbach mierzono natężenie prądu, napięcie na elektrodach oraz czas trwania doświadczenia, przeto z tych danych obliczyliśmy ilość energii, zużywanej na związanie 1 g azotu. W poniższej tablicy podajemy ogólne wyniki przeprowadzonych doświadczeń, otrzymane jako średnie ze znacznej ilości poszczególnych prób.

Wyniki doświadczeń, przeprowadzonych nad działaniem azotu na parę wodną w łuku elektrycznym przy użyciu różnych elektrod.

Rodzaj elektrody	Procent azotu związanego w postaci NH_3	Procent azotu związanego w postaci tlenków	Ogólny procent związanego azotu	Ilość energii zużytej na związanie 1 g azotu
Węglowe .	ślady	ślady	ślady	—
Miedziane .	0,008	0,0627	0,0707	17,5 KWG
Żelazne . .	0,051	0,011	0,0620	29,2 KWG
Niklowe . .	0,013	0,007	0,0202	147 KWG

Na podstawie przeprowadzonych i opisanych tu doświadczeń można stwierdzić, że azot działa na parę wodną w łuku elektrycznym, wytwarzając amoniak i tlenki azotu. Stąd wynika, że w produktach reakcji istnieć musi zarówno azotyn jak i azotan amonu. Porównując wyniki, otrzymane przy użyciu elektrod z różnego materiału, dochodzimy do wniosku, że na elektrodach węglowych powstają zaledwie ślady związków azotu. Na elektrodach miedzianych i żelaznych, powstają natomiast związki azotu w ogólnej ilości od 0,06 do 0,07% przepuszczonego przez łuk azotu. Różnica pomiędzy tymi dwoma rodzajami elektrod polega na tym, że na elektrodach miedzianych powstaje więcej tlenków azotu i znacznie mniej amoniaku, podczas kiedy na elektrodach żelaznych powstaje przeważnie amoniak i znacznie mniej tlenków azotu. Próby, przeprowadzone z elektrodami niklowymi, wykazały, że wydajność związków azotu jest na nich znacznie mniejsza, niż przy użyciu elektrod miedzianych lub żelaznych.

Co się zaś tyczy mechanizmu samej reakcji syntezy związków azotowych z azotu i pary wodnej, to możemy przypuścić, że w temperaturze łuku elektrycznego para wodna ulega przede wszystkim dysocjacji na wodór i na tlen. W następnej fazie reakcji wodór łączy się z azotem, tworząc amoniak, podczas gdy tlen tworzy z azotem tlenki azotu. Wreszcie amoniak z wodą i z tlenkami azotu wytwarza azotyn i azotan amonu.

W rzeczywistości, analiza gazów, wybiegających z komory reakcyjnej, wykazała obecność znacznych ilości wolnego tlenu, jakkolwiek azot, wprowadzany do komory, nie zawierał nawet śladów tlenu. Przy użyciu elektrod miedzianych, zawartość wolnego tlenu w gazach poreakcyjnych wynosiła 2,5%, przy użyciu zaś elektrod żelaznych dochodziła ona nawet do 17%!

Jako ogólny wynik naszych doświadczeń możemy stwierdzić, że wskutek działania azotu na parę wodną w temperaturze łuku elektrycznego i przy użyciu elektrod miedzianych lub żelaznych, powstają drobne ilości azotynu amonu oraz azotanu amonu, jako produktu utlenienia azotynu. Wydajność tej reakcji jest jednak w warunkach przeprowadzonych przez nas doświadczeń bardzo nieznaczna.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf im elektrischen Lichtbogen.

Es wurde festgestellt, dass bei der Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf in der Temperatur des elektrischen Lichtbogens und bei Anwendung von Kupfer- oder Eisenelektroden geringe Quantitäten von Ammoniumnitrit und von Ammoniumnitrat (als Oxydationsprodukt des ersteren) entstehen.

Warszawa, Józef Piłsudski Universität
Physikalisch Chemisches Institut.

Pepsyna w żołądkach świń

La pepsine dans les estomacs des porcs

TADEUSZ CHRZĄSZCZ i JÓZEF JANICKI

Zakład Technologii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 18 października 1938

Uwagi ogólne.

Pepsyna jest enzymem proteolitycznym, występującym w żołądku prawie wszystkich kręgowców. Tworzy się w błonie śluzowej, a przede wszystkim w jej komórkach głównych, jak to wykazały badania Linderstrøma[1]). Działa przy odczynie silnie kwaśnym (*p*H 1,5—2,0) prawie na wszystkie rodzime białka, za wyjątkiem protamin, kreatyny oraz fibroiny. Rozkład białek przy pomocy pepsyny może iść aż do wytworzenia tzw. peptonów.

W roku 1880 stwierdził Petit[2]), że najbogatszym źródłem pepsyny jest żołądek świń. Stanowi on też do dziś dnia główny surowiec do otrzymania pepsyny. Najważniejszymi substancjami siły trawiennej żołądka są pepsyna z kwasem solnym. Było więc rzeczą naturalną, że przemysł starał się sporządzić preparaty, zawierające obie te substancje. Natrafiono jednak na duże trudności i długo nie dało się osiągnąć zadowalających wyników z powodu łatwego rozkładu preparatów sporządzonych z pepsyny i kwasu solnego.

Pepsyna znajduje się w handlu w rozmaitej postaci, mianowicie: w formie płynu jako wino pepsynowe, w formie proszku rozpuszczalnego, oraz pastylek z dodatkiem substancyj, zawierających łatwo hydrolizujący kwas solny. Pepsyna służy głównie dla celów leczniczych, nadto jako środek pomocniczy do sporządzania preparatów białkowych.

Co się tyczy technicznego otrzymania pepsyny, to jest ono oparte o naukowe metody wydzielania enzymów. Pierwszy preparat pepsyny z soku żołądkowego, otrzymał Schwann[3]) przez wytrącenie jej z rozczynu przy pomocy $HgCl_2$ i dalszy rozkład otrzymanego osadu. Podobną metodę stosuje Wasmann[4]), który jednak wytrąca enzym z przesączu alkoholem. Brücke[5]) wytrąca pepsynę kwaśnym fosforanem wapniowym, a po rozpuszczeniu osadu, wydziela enzym cholesteryną i w końcu usuwa cholesterynę eterem. Wittich[6]) przyrządza wyciągi glicerynowe, z których wytrąca pepsynę alkoholem. Poza powyższymi istnieje jeszcze wiele innych metod, lecz nie dają one czystych preparatów enzymatycznych.

Dopiero dalsze badania, a zwłaszcza Schoumow-Simanowskiej[7]) umożliwiły otrzymanie czystej pepsyny tzw. ziarnistej, o stałej zawartości chloru. Pekelharing[8]) poleca użycie do tego celu soku żołądkowego, wydzielonego przy pomocy przetoki Pawłowa, który centryfuguje i następnie dializuje w 0^0 przez 20 godzin, po czym suszy w eksikatorze.

Firma niemiecka Witte wprowadziła już w roku 1873 swoją pepsynę techniczną do handlu. W r. 1875 produkuje już rocznie 7500 kg pepsyny o dużej sile enzymatycznej, przy czym zatrudnia 15 robotników przy samym preparowaniu żołądków świńskich. Dziś używa się do tego celu specjalnych maszyn, tak, że żmudna praca preparowania żołądków zupełnie odpada.

Część doświadczalna.

Preparaty enzymatyczne pepsyny, będące w handlu, muszą mieć określoną siłę trawienną. Farmakopea niemiecka, jak również i polska, przewidują siłę trawienną pepsyny w proszku 1:100, tzn., że 1 g pepsyny musi w warunkach ściśle określonych rozpuścić 100 g białka kurzego. W tym celu mają być użyte jaja nie świeższe niż 5. ani też starsze niż 12. dniowe. Przed użyciem należy je włożyć na 10 minut do ciepłej wody, po czym gotować 10 minut. Po ostudzeniu należy starannie oddzielić białko od żółtka. To ostatnie usuwa się, a białko przeciera się przez sito o 10 otworach na 1 cm^2. Do badania odważa się 10 g przetartego białka, dodaje 100 cm^3 H_2O, 0,5 cm^3 HCl o ciężarze właściwym 1,124 i 0,1 g pepsyny, po czym wstawia do termostatu o temperaturze 40^0 i miesza co 15 minut. Po 3 godz. białko powinno być rozpuszczone.

Metoda ta jest, naszym zdaniem, nieścisła, niewygodna i mało czuła. Spotkała się też z licznymi krytycznymi uwagami, a mi-

---

[1]) K. Linderstrøm—Lang, Heinz Holter i Soeborg Ohlsen, Z. physiol. Chem. **227**, 1, (1934).

[2]) Petit, Jl. d. therap, 1880, 7—10

[3]) Th. Schwann, Müllers Arch. 1836, 90.

[4]) Wasmann, *De digestone animali* Diss., Berlin 1839.

[5]) E. v. Brücke, *Vorlesungen über Physiologie* **1**, 294, (1874)

[6]) Wittich. Arch. ges. Physiol. (Pflüger) **2**, 193, (1869), **3**, 339, **5**, 435, (1877).

[7]) Schoumow-Simanowska, Arch. exper. Path. **33**, 336 (1894)

[8]) Pekelharing, Z. physiol. Chem. **35**, 8, (1902).

mo to została niestety przyjęta, jako obowiązująca przez polską farmakopeę. G. Brümming[9]) wskazuje na ujemne własności tej metody, polegające na użyciu białka jaj, które przedstawia bardzo nierówny materiał. W. Brandrup[10]) podaje, że przy wyznaczeniu pepsyny tą metodą, otrzymuje się często wyniki wręcz sprzeczne.

Celem uniknięcia błędów oznaczenia ilościowego pepsyny, należy w miejsce białka kurzego użyć więcej stałego materiału, jakim jest kazeina Hammarstena. Na tej podstawie opracowano szereg metod, z których najlepszą okazuje się metoda Grossa[11]). Autor ten używa rozczynu kazeiny, sporządzonego według przepisu Thomasa i Webera, a przyjętego przez Volharda i Löhleina[12]). Według Grossa daje się do małej zlewki (100 cm³) 1 g kazeiny i 16 cm³ 25% kwasu solnego. Mieszaninę tę ogrzewa się przez 20 minut na płytce ogrzewanej parą wodną i stale miesza, przy czym należy uważać, aby para nie doszła do rozczynu kazeiny. Następnie przelewa się zawartość zlewki do kolby miarowej i uzupełnia ją wodą destylowaną do 1 l. Do szeregu probówek (6—8) nalewa się teraz po 10 cm³ kazeiny i dodaje różnych ilości pepsyny np.

do pierwszej probówki		0,02	g	pepsyny
„ drugiej	„	0,01	g	„
„ trzeciej	„	0,005	g	„
„ czwartej	„	0,0025	g	„
„ piątej	„	0,00125	g	„
„ szóstej	„	0,00062	g	„
„ siódmej	„	0,00031	g	„

po czym wstawia do termostatu o 40°. Po upływie 15 minut bada się, w której probówce nastąpiło zupełne strawienie kazeiny, tak że po dodaniu 4 cm³ 20% octanu sodowego nie następuje zmącenie. Za jednostkę przyjmuje Gross tę ilość preparatu pepsyny, która strawi w ciągu 15 minut 10 cm³ powyższego rozczynu kazeiny.

Sporządzenie jednakowego rozczynu według powyższego przepisu, jest jednak bardzo utrudnione. Po wielu próbach wstępnych stwierdziliśmy, że najczęstszym źródłem błędu jest różny czas i warunki stygnięcia rozczynu kazeiny po jej ogrzaniu z kwasem solnym. Celem uzyskania dobrego, jednakowego rozczynu kazeiny, należy po zagrzaniu z HCl ostudzić go zaraz wodą z lodem do temperatury 15°, ciągle mieszając. Przyrządzony rozczyn kazeiny, trzeba zawsze skontrolować przy pomocy standardowego preparatu pepsyny (Barcikowski, *Pepsinum solubile* lub równowartościowym preparatem Mercka D. A. B. 6). Jeżeli przy próbnym wyznaczeniu potrzeba do rozpuszczenia 10 cm³ rozczynu kazeiny zawsze jednakowej ilości standardowego rozczynu pepsyny, to wówczas jest pewność, że rozczyn kazeiny jest prawidłowo sporządzony. W naszych badaniach okazało się, że do rozpuszczenia 10 cm³ rozczynu kazeiny, trzeba było zawsze użyć 0,5 cm³ 0,5% rozczynu pepsyny= 0,0025 g pepsyny=400 jednostek Grossa, co odpowiada 1:100 jednostkom według farmakopei polskiej albo niemieckiej.

Jeżeli do rozpuszczenia 10 cm³ kazeiny trzeba było użyć więcej lub mniej rozczynu standardowego pepsyny, to wówczas taki rozczyn kazeiny trzeba odrzucić i sporządzić nowy. Po uzyskaniu pewnej wprawy, otrzymuje się rozczyny kazeiny, które wykazują prawie zawsze należyte własności.

W badaniach naszych, których wyniki zestawiamy poniżej w tablicach, wyznaczaliśmy siłę enzymatyczną rozczynów pepsyny według wyżej podanej metody, wyrażając ją następnie jednostkami przyjętymi w farmakopei polskiej.

Zagadnienie ilości pepsyny w żołądkach świńskich, jako w materiale z którego otrzymuje się już u nas w kraju pepsynę[13]), jest ważne pod względem technicznym, a ciekawe teoretycznie. Z tego więc powodu uznaliśmy za potrzebne, przeprowadzić obszerne badania tym więcej, że w odnośnej literaturze nie znajdujemy żadnych wyjaśnień. Do badania brano żołądki świń różnych ras i różnego wieku. Wyniki tych badań przedstawia tablica na str. 295.

Dyskusja.

Badania nasze nad zawartością pepsyny z żołądków świń miały wyjaśnić, czy ilość tego enzymu jest tam stała, czy też zależna i w jakim stopniu od rasy, wieku, płci etc. świń.

Pepsynę wydziela żołądek świni, a właściwie jego błona śluzowa, które dzieli się na następujące trzy części: 1. denną (*Fundus*), 2. wpustową (*Cardia*), 3. wypustową (*Pylorus*).

Oddawna toczył się spór między badaczami, czy pepsyna tworzy się tylko w części dennej, czy też również i w innych częściach żołądka, zwłaszcza „wypustowej". Ostatnie w tym kierunku badania Linderstrøma i współpracowników (l. c.) wykazują, że pepsyna tworzy się także i w części pilorusowej, ale około 10 razy mniej niż w części dennej żołądka.

Badania nasze przeprowadzone na obszernym materiale doświadczalnym, potwierdzają częściowo te poglądy. We wszystkich wypadkach stwierdzamy, że pepsyna tworzy się we wszystkich częściach żołądka, jak-

[9]) G. Brümming. Apoth. Z. **44**, 964, (1929).
[10]) W. Brandrup. Apoth. Z. **43**, 1471 (1928).
[11]) O. Gross. Berlin. klin. Wochschr. 1908, 643.
[12]) W. Löhlein. Hofmeisters Beitr. chem. Physiol. Path. **7**, 120 (1906).
[13]) R. Barcikowski, sp. akc. Poznań. *Pepsinum Pulv. Solubile* PH. P. II. PH. G. VI Cod. Turc. 1930.

TABLICA ZAWARTOŚCI PEPSYNY.

Nr	Wiek	Waga	Rasa	Płeć	Typ	Waga			Jednostek pepsyny na				Jednostek pepsyny w	
bież.	mies.	żywa kg				całego żołądka g	Fundusu g	Cardia + Pylyrus g	1 g Fundus	cały Fundus	1 g Car. + Pyl.	całą Car. + Pyl.	całym żołądku	F: (C+P)
1	8	85	Biała ang. . .	maciora	—	501	93	116	521	48 500	65	7 500	56 000	6,5
2	8	90	,,	,,	bekon.	643	137	154	521	71 400	45	6 900	78 300	10,3
3	8	90	,,	wieprz.	,,	648	127	130	325	41 300	43	5 600	46 900	7,4
4	8	95	,,	,,	,,	695	133	136	521	69 300	65	8 800	78 100	7,9
5	8	100	,,	maciora	,,	800	183	153	435	79 600	52	8 000	87 600	10,0
6	9	75	Wielka czarna miesz. . .	wieprz.	mięsny	580	104	56	781	80 800	78	4 400	85 200	18,4
7	9	85	Biała ang.	,,	bekon.	507	100	104	284	28 400	52	5 400	33 800	5,3
8	9	90	,,	maciora	,,	490	73	83	322	23 500	63	5 200	28 700	4,5
9	9	95	Ostroucha	,,	słonin.	622	103	97	1300	134 000	74	7 000	141 000	19,1
10	9	95	Biała ang.	,,	bekon.	570	103	123	432	44 300	78	9 600	53 900	4,6
11	9	100	Wielka czarna	,,	słonin.	552	100	107	325	32 500	37	3 900	36 400	8,3
12	9	100	Biała ang.	,,	bekon.	724	143	163	286	40 900	26	4 200	45 100	9,7
13	10	92	,,	,,	,,	501	103	125	625	64 400	104	13 000	77 400	5,0
14	10	110	,,	wieprz.	słonin.	574	93	121	260	24 200	20	2 400	26 600	10,0
15	10	110	Zwisłoucha	maciora	,,	505	110	62	1300	143 000	65	4 000	147 000	35,8
16	11	95	Biała ang.	knur	chudy	419	65	88	651	36 300	52	4 600	40 900	7,9
17	11	110	,,	wieprz.	bekon.	593	115	135	406	46 700	43	5 800	52 500	8,1
18	11	120	Yorksh.	,,	mięsny	740	140	134	260	36 400	43	5 700	42 100	6,4
19	11	120	Biała ang.	,,	bekon.	570	110	129	591	65 000	52	6 700	71 700	9,7
20	11	125	,,	,,	mięsny	720	118	135	625	73 700	24	3 200	76 900	23,0
21	11	125	Yorksh.	maciora	,,	788	158	141	521	82 300	65	9 200	91 500	8,9
22	11	130	,,	wieprz.	,,	562	138	81	260	35 900	43	3 400	39 300	10,5
23	11	130	,,	,,	,,	705	165	139	371	61 200	87	11 000	72 200	5,6
24	11	130	Biała ang.	,,	,,	750	138	150	521	71 900	19	2 900	74 800	24,8
25	12	110	,,	,,	słonin.	540	103	107	325	33 500	26	2 800	36 300	12,0
26	12	114	Ostroucha	,,	,,	965	112	145	625	69 700	78	10 500	80 200	6,6
27	12	115	Wielka czarna	,,	,,	920	124	116	521	64 600	78	9 000	73 600	7,1
28	12	120	Biała ang.	,,	mięsny	803	208	148	625	130 000	39	5 800	135 800	22,4
29	14	110	Yorksh.	,,	,,	740	143	136	495	70 800	17	2 300	73 100	30,8
30	14	120	Biała ang.	maciora	,,	735	139	144	325	45 200	22	3 100	48 300	14,6
31	14	120	,,	,,	,,	650	125	127	325	40 600	29	3 600	44 200	11,3
32	16	95	,,	,,	,,	750	131	141	432	56 600	37	5 200	61 800	10,9
33	16	130	,,	,,	,,	655	127	100	446	56 600	16	1 600	58 200	35,4
34	16	135	,,	,,	,,	605	119	118	216	25 700	32	3 800	29 500	6,8
35	18	135	,,	,,	,,	655	141	110	260	36 700	18	1 900	38 600	19,3
36	18	145	Yorksh.	wieprz.	,,	640	129	116	521	67 200	25	2 900	70 100	23,2
37	24	125	Biała ang.	maciora	,,	795	175	126	372	65 100	33	4 100	69 200	15,9
38	24	130	,,	,,	,,	705	143	101	435	62 200	29	2 900	65 100	21,4
39	24	165	Polska	,,	słonin.	865	168	180	427	71 700	52	9 400	81 100	7,6
40	26	190	Biała ang.	,,	,,	1060	167	129	651	108 700	83	10 700	119 400	10,2
41	30	170	Ostroucha	,,	,,	1500	185	160	521	96 400	88	14 100	110 500	6,8
42	30	180	Yorksh.	,,	,,	800	164	162	521	85 400	42	6 700	92 100	12,7
43	36	170	Biała ang.	,,	,,	1000	156	162	372	58 800	27	4 400	63 200	13,7
44	48	190	,,	,,	,,	1281	269	241	521	140 000	52	12 500	152 500	11,2
45	48	210	,,	,,	,,	990	252	144	781	197 000	52	7 500	204 500	26,3
46	54	220	,,	,,	,,	1123	173	239	260	45 000	260	62 100	107 100	0,72

kolwiek w ilości znacznie mniejszej niż w części dennej. Ilość pepsyny tworzona w części C + P, jest często około 10 razy mniejsza niż w części dennej, jednak w dużych granicach wahań, bo 0,72 – 35,8. Te szerokie granice tłumaczą także sprzeczne poglądy różnych autorów, którzy badając nieliczny materiał żołądków, mogli uzyskać przypadkowo jaskrawo różne wyniki, jak świadczą przytoczone przez nas liczby graniczne.

Rozpatrując poszczególne wyniki naszych badań, okazuje się, że tak waga całego żołądka, jak i jego poszczególnych części, oraz ilość znajdującej się tam pepsyny, są bardzo rozmaite i nie wykazują żadnej wyraźnej zależności w stosunku do rasy, płci i typu świń, a stanowią raczej cechę indywidualną zwierzęcia. Co się tyczy zależności zawartej pepsyny w stosunku do wagi żywej i wieku świń, to stwierdzamy, mimo dużych wahań, że z ich wzrostem zwiększa się ilość pepsyny. Obok tego zasadniczego obrazu, spotykamy u niektórych świń duże odskoki w ilości pepsyny np. nr 9, 15, 28, 34. Dalej stwierdzamy dość wyraźne różnice wagi żołądka i ilości pepsyny u świń starszych niż 2 lata w stosunku do młodszych, tj. 1—2 letnich. Powyższe wskazuje też mniejszą prawidłowość w ilości pepsyny w żołądkach, niż to stwierdziliśmy przy lipazie w trzustce świń[14]).

[14]) T. Chrząszcz i M. Janicki. Biochem. Z. **296**, 295, (1938).

Najbogatszą w pepsynę jest część denna żołądka, której waga wynosi 65—269 g, średnio około 100—140 g. Jej zawartość pepsyny, wyrażona w jednostkach na 1 g błony, waha się w granicach od 216—1300, najczęściej 350—500 jednostek, w pozostałej zaś reszcie błony żołądka, licząc także na 1 g, znajdujemy pepsyny 16—260, najczęściej 40—70 jednostek. W całej więc błonie dennej znajdujemy pepsyny 23 500—197 000, najczęściej około 60 000 jednostek, w pozostałej reszcie błony (tj. C+P) znajdujemy 1 600—62 100 jednostek, w sumie zatem znajduje się pepsyny w żołądkach od 26 600—204 500, najczęściej około 70 000 jednostek.

Z powyższych liczb tablicy wynika, że ilość pepsyny w żołądku może być bardzo rozmaita, i że wykazuje pewne tendencje wzrostowe wraz z wiekiem świń. Z tego należy wysunąć wniosek, że waga żołądka oraz ilość wydzielanej pepsyny, zależą od innych czynników niż te, które zostały uwzględnione w naszych badaniach. Tymi czynnikami mogłyby być ilość i jakość pokarmu. Prawdopodobnie zależnie od tego, czy pokarm jest w większości pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, oraz jaka jest jego ilość (wartość karmowa), następować będzie ewentualne zwiększenie się wagi żołądka oraz zdolności wydzielania pepsyny przez poszczególne jego części.

Wnioski.

Badania nasze nad ilością pepsyny w żołądkach świń, oparte o obfity materiał doświadczalny zestawiony w tablicy, prowadzą nas do następujących wniosków:

1) Wykazano, że metodyka badania siły enzymatycznej pepsyny, przyjęta przez farmakopeę polską, posiada duże braki. Podano sposób w jaki najlepiej wyznaczyć tę siłę.

2) Ilość pepsyny w poszczególnych częściach błony śluzowej żołądka jest rozmaita i waha się w szerokich granicach, a wynosi w całym żołądku 26 600—204 500, najczęściej około 70 000 jednostek.

3) Ilość pepsyny w części wpustowej i wypustowej (*Cardia* + *Pylorus*) żołądka, jest 0,72—35,8 razy mniejsza niż spotykana w części dennej (*Fundus*).

4) Rasa, płeć i typ świni nie wykazują wyraźnego wpływu na wagę żołądka i jego poszczególne części oraz na ich zawartość pepsyny. Natomiast stwierdzić można pewną zależność, choć w dużych granicach wahania między wzrostem wagi żołądka i zawartości pepsyny, a podnoszeniem się wieku oraz w pewnym stopniu także i ciężaru żywej wagi świń.

Prawdopodobnie na zwiększenie wagi żołądka i jego poszczególnych części, oraz na ilość tworzonej pepsyny, wywiera wpływ jakość i ilość podawanej świniom karmy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Pepsin im Schweinemagen.

Auf zahlreiches Versuchsmaterial gestützte Untersuchungen über den Pepsingehalt der Schweinemagen, führen zu folgenden Ergebnissen:

1) Es wird gezeigt, dass die nach der polnischen Pharmakopöe massgebende offizielle Eier-Methode für die Prüfung der enzymatischen Wirksamkeit von Pepsin-Präparaten, ungenau und unbequem ist. Eine einfachere Arbeitsweise zur Pepsinbestimmung wird angegeben.

2) Die Menge des Pepsins in den einzelnen Regionen der Magenschleimhaut variert in sehr weiten Grenzen und beträgt in der ganzen Magenschleimhaut insgesamt 26 600—204 500, meistens 70 000 Einheiten, welche nach der offiziellen Eier-Methode berechnet wurden.

3) Die Gesamtmenge des Pepsins in *Cardia* und *Pylorus* der Magenschleimhaut in den von uns untersuchten 46 Schweinemagen, ist 0,72—35,8 mal kleiner wie im *Fundus*.

4) Es konnte kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Rasse, dem Geschlecht und dem Typus der Schweine einerseits, und dem Magengewicht sowie dem Pepsingehalt der einzelnen Magenschleimhaut-Regionen andererseits, festgestellt werden. Eine gewisse Korrelation, obwohl in weiten Grenzen, zwischen dem Magengewicht, dessen Pepsingehalt und dem Alter, sowie in gewissem Grade auch dem Gewicht des Schweines, wurde gefunden.

Höchstwahrscheinlich hat die Menge und Qualität des Futters einen grossen Einfluss auf das Gewicht des Schweinemagens, der einzelnen Regionen der Magenschleimhaut und deren Pepsingehalt.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Universität in Poznań.

Degeneracja biochemicznych własności silnie kwaszących kultur *Aspergillus niger*

La dégénération des propriétés biochimiques des cultures *d'Aspergillus niger* pour fermentation acide

T. CHRZĄSZCZ i M. ZAKOMORNY

Z Zakładu Technologii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 18 października 1938

Wyrób kwasu cytrynowego na drodze biochemicznej (fermentacyjnej) wyparł w wielu państwach prawie zupełnie otrzymywanie tego kwasu z soku cytryn. Chem. Ztg. podaje[1]), że produkcja fermentacyjna kwasu cytrynowego wynosiła już w roku 1932:

[1]) Chem. Ztg. **56**, 176, (1932).

w Belgii	około	1 200 ton
„ Anglii	„	2 000 „
„ Czechosłowacji	„	1 000 „
„ Stanach Zjednoczonych	„	2 500 „

Obecnie produkcja ta wzrosła tak, że pokrywa prawie 2/3 światowego zapotrzebowania. W związku z tym spadła rynkowa cena kwasu cytrynowego do 1,50 marki niemieckiej, zamiast 4 m. niem. w roku 1930.

Przemiana cukru na kwas cytrynowy w drodze fermentacyjnej następuje pod wpływem działania pleśni *Penicillium* lub *Aspergillus*, a zwłaszcza niektórych szczepów (odmian) *Aspergillus niger*, które obejmuje się ogólną nazwą *Acidomycetes*.

Zagadnienie powyższe było przedmiotem naszych obszernych badań, które pozwoliły wyjaśnić niektóre przebiegi zamiany cukru na kwas cytrynowy[2]) i na tej podstawie opracować techniczną metodę fermentacji kwasu cytrynowego.

Proces fermentacji kwasu cytrynowego jest bardzo złożony i okazuje dużą wrażliwość na wpływy różnych czynników fizycznych i chemicznych, co powoduje, że wydajność kwasu cytrynowego z cukru ulega często wielkim wahaniom. Tymi ważniejszymi czynnikami, wpływającymi na przebieg fermentacji, są: skład pożywki dla hodowanego pleśniaka, skład płynu fermentacyjnego, temperatura w poszczególnych fazach fermentacji, oraz regulacja dostępu i składu powietrza. Sprawa komplikuje się tu jeszcze tym, że zmiana jednego z tych czynników wymaga równocześnie zmiany prawie wszystkich innych czynników, o ile wydajność kwasu cytrynowego niema ulec obniżeniu.

Oprócz wymienionych czynników, bodaj największy wpływ na wydajność kwasu cytrynowego, wywiera dobór odpowiedniej kultury pleśniaka. Jakkolwiek jest bardzo wiele pleśniaków, które tworzą kwas cytrynowy[3]), to jednak posiadamy tylko nieliczne odmiany, odznaczające się zdolnością gromadzenia wielkiej ilości kwasu cytrynowego z cukru i to bez zanieczyszczeń produktami ubocznymi. Obok doboru odpowiedniego pleśniaka, dalszą trudnością jest wielka skłonność tych mikroorganizmów do degeneracji biochemicznej. Ta degeneracja jest jeszcze tym kłopotliwa, że występuje nieraz spontanicznie i, że nie pozostaje w żadnej zależności od własności morfologicznych lub degeneracji morfologicznej. Zmiany morfologiczne pleśniaków są już dosyć dokładnie poznane, natomiast degeneracja biochemiczna jest jeszcze bardzo mało zbadana.

Bardzo ciekawy przykład takiej biochemicznej degeneracji podaje C. Wehmer[4]) przy hodowaniu *Aspergillus fumaricus*. Pleśniak ten opisany w roku 1914, zamieniał około 50% cukru na kwas fumarowy. Wskutek rzadkiego przeszczepiania w czasie wojny światowej, zmienił ten pleśniak swoje biochemiczne własności tak, że w r. 1920 wykazał zdolność tworzenia obok kwasu fumarowego także i kwasu cytrynowego. Przy dalszym przechowywaniu tracił stopniowo coraz więcej zdolność gromadzenia kwasu fumarowego, a w miejsce tego tworzył kwas cytrynowy i szczawiowy; po upływie zaś dalszych kilku lat gromadził tylko kwas cytrynowy i glukonowy.

Przemysł wyrobu kwasu cytrynowego i innych produktów, otrzymywanych na drodze fermentacyjnej, jest szczególnie zainteresowany w posiadaniu pleśniaków o trwałych własnościach biochemicznych. Chodzi tu także o dokładną znajomość tych czynników, które wywołują biochemiczną degenerację pleśniaków, jak również o znajomość metod i sposobów regeneracji tych kultur, których własności biochemiczne uległy niekorzystnym zmianom. Scheidemann[5]) tłumaczy zmiany własności biochemicznych 2 szp. przem chem Degener. biochem. własn. Chrząszcza i Zakomornego skł. Nawr. 4/XI mutacją przechowywanych *Aspergillusów*. Podobnie Brenner[6]) stara się wyjaśnić degeneracje biochemiczne, tworzeniem się nowych odmian pleśniaków pod wpływem pożywki i temperatury. Schramm[7]), a również i Schober[7a]) są zdania, że przy długim przechowaniu *Aspergillus niger* na pożywce agar-agarowej, tworzą się jego mutacje o innych własnościach biochemicznych.

Celem więc utrzymania pleśniaków w ich pełnych zdolnościach kwaszących, polecają Bernhauer, Duda i Siebenäuger[8]) hodować pleśnie na pożywce agarowej lub pożywce soku cytrynowego, następnie wysuszyć i przechować sproszkowane. Alilaire[9]) opatentował metodę przechowywania pleśniaków. Poleca w tym celu wyhodować pleśnie z dużą ilością zarodników, potem je wysuszyć, zemleć i zmieszać z proszkiem drzewnym albo makuchą lub solami mineralnymi, służącymi jako dodatek do

[2]) T. Chrząszcz i M. Zakomorny. Biochem. Z. **259**, 156, (1933); **263**, 105, (1933) i **264**, 109, (1933) Roczniki nauk Roln. i Leśn. **33**, 180, (1934) oraz T. Chrząszcz i E. Peyros. Biochem. Z. **280**, 22, (1935).

[3]) T. Chrząszcz i D. Tiukow, Biochem. Z. **207**, 309, (1929) i **222**, 243, (1930) oraz K. Bernhauer i H. Siebenäuger. Biochem. Z. **240**, 232, (1931)

[4]) C. Wehmer. Biochem. Z. **197**, 418 (1928).

[5]) Scheidemann. Z. indukt. Abst.-und Vererbungsl. **8**, 1, (1912).

[6]) Brenner. Centr. Bakt. Parasitenk. II **40**, 575, (1914)

[7]) Schramm, Mykol. Centr. **5**, 20, (1923).

[7a]) Jahrb. f. wiss-Bot. **72**, 1 (1930).

[8]) K. Bernhauer, F. Duda i H. Siebenäuger Biochem. Z. **230**, 475, (1931).

[9]) A E. Alilaire. pat. ang. **315**, 215, 1929).

pożywki. Greene i Fred[10]) polecają trzymać pleśniaki na brzeczce piwnej lub brzeczce z glukozą, albo na pożywce z ziemią lub na chlebie. Ssotnikow i Palei[11]) podają, że najlepszą wydajność kwasu cytrynowego można otrzymać przez dobór pleśni, wyprowadzonych z jednego zarodnika. Metoda ta jest bardzo uciążliwa, gdyż wymaga przeprowadzenia dużej ilości prób. Szczególnie ciekawe są spostrzeżenia Paleigo[12]), który stwierdził, że dojrzała grzybnia *Aspergillus niger*, wysuszona i przechowana w niskiej temperaturze w stanie sproszkowanym, utrzymuje swoją wysoką zdolność gromadzenia kwasu cytrynowego. Ten sposób przechowania ma być, zdaniem tego autora, nawet znacznie lepszy, niż częste przeszczepianie pleśniaka na pożywce agarowej. Fujii[13]) poleca, według swego patentu, przechowywać pleśnie na słomie zmielonej na mąkę i wygotowanej w odwarze ryżu. Nasze wreszcie badania[14]), w których rozważaliśmy sposoby regeneracji biochemicznej pleśniaków, wykazały, że w tym kierunku najlepsze jest odpowiednie hodowanie pleśniaków na brzeczce słodowej, natomiast niekorzystne okazują się pożywki przyrządzone z ziemią lub też z soku cytrynowego.

Z powyższego przeglądu literatury widzimy, że biochemiczna degeneracja pleśniaków jest przede wszystkim wynikiem warunków ich hodowania, lecz poszczególne przyczyny tej degeneracji są nam prawie zupełnie nieznane. Również stwierdzamy brak systematycznych badań zmierzających do wykazania warunków, które wpływają na utrzymanie pełnych własności fizjologicznych pleśniaka. Różne propozycje przechowywania pleśniaków często są wręcz sprzeczne, a ponieważ zachowanie pełnych własności biochemicznych pleśniaków jest ważne tak pod względem naukowym jak i technicznym, przeto poświęciliśmy temu zagadnieniu wiele uwagi i przedstawiamy poniżej wyniki badań prowadzonych przez okres siedmiu lat.

Część doświadczalna.

Badania niniejsze przeprowadziliśmy z *Aspergillus niger W. II.* otrzymanym od prof. T. K. Walkera. Pleśniak ten odznaczał się zdolnością tworzenia wielkiej ilości kwasu cytrynowego. Oryginał przechowywany stale w naszym zbiorze, przeszczepiano początkowo na pożywkę agar-agarową. Własności biochemiczne tego pleśniaka badaliśmy na drodze fermentacyjnej w uwzględnieniu jego zdolności gromadzenia kwasu cytrynowego i ewentualnie kwasu szczawiowego w dwojaki sposób:

1) Przy pomocy grzybni wyhodowanej; zatem pleśniak został najpierw doprowadzony do pełnego rozwoju, po czym dokonał fermentacji.

2) Rozmnażanie pleśniaka następowało równocześnie z fermentacją, zatem na właściwej cieczy fermentacyjnej.

W obu wypadkach fermentację prowadzono w kolbach Erlenmayera o pojemności 750 cm³ na 100 cm³ płynu. Przy metodzie gotowej grzybni[15]) rozmnażano pleśniaka najpierw na brzeczce słodowej lub na rozczynie 5% cukru (sacharozy) + 0,3% NH_4NO_3 + 0,2% KH_2PO_4 + 0,1% $MgSO_4$ + 0,005% $FeCl_3$ + ślady peptonu. Po upływie 2—3 dni, gdy grzybnia pokryła całą powierzchnię cieczy, zlewano starannie pożywkę, a pod grzybnię wprowadzano rozczyn fermentacyjny, który składał się z 20% cukru + 0,2% $MgNO_3$, rozpuszczonych w wodzie wodociągowej. Przy drugiej metodzie, tj. równoczesnego rozmnażania pleśniaka i prowadzenia fermentacji, rozczyn fermentacyjny składał się z 20% cukru (sacharozy) +0,2% NH_4NO_3 + 0,15% KH_2PO_4 + 0,1% $NaNO_3$ + 0,1% $MgSO_4$ + ślady $FeCl_3$. Płyn ten był swoim składem zbliżony do rozczynu cukru, stosowanego w technice fermentacji kwasu cytrynowego. Czas właściwej fermentacji trwał 6—7 dni przy temperaturze 30°. Po upływie tego czasu badano ciecz fermentacyjną i grzybnię.

W cieczy oznaczano ogólną kwasowość wyrażaną ilością cm³ 0,1 *n* NaOH, potrzebnych do zobojętnienia 10 cm³ płynu. Następnie oznaczano ilościowo kwas cytrynowy przez wytrącanie go w postaci soli wapniowej. Różnica przy oznaczaniu kwasu cytrynowego, w poszczególnych równoległych próbach, wynosiła do ± 2%. W kilku wypadkach dla dokładniejszego stwierdzenia, rozkładano otrzymany cytrynian wapniowy przy pomocy 35% kwasu siarkowego (według Ullmanna) i wydzielano kwas cytrynowy w postaci krystalicznej. Kwas szczawiowy, o ile występował, znajdował się zwykle w bardzo małej ilości i przeto oznaczano go tylko jakościowo, podając przez „+" ślady, przez „++" ilość wyraźną i przez „+++" ilość większą. Ciężar grzybni wyznaczano po jej wymyciu wodą desty-

[10]) H. Greene i E. Fred. Ind. Eng. Chem. **26**, 1297, (1934).
[11]) J. Ssotnikow i T. Palei C. R. Acad. Sci. U. R. S. S1)
[12]) T. Palei. Arch. Mikrobiol. **7**, 206, (1936).
[13]) I. Fujii. pat. ang. 462316 (1935).
[14]) T. Chrząszcz i M. Zakomorny—Biochem. Z. **291**, 312, (1937).
[15]) T. Chrząszcz i M. Zakomorny. Biochem. Z. Z. **285**, 340, i 348 (1936) oraz Roczniki Nauk. Roln.-Leśn. **33**, 180, (1934).

lowaną, aż do zaniku odczynu kwaśnego, po czym suszono ją w 100—105° i ważono. Budowę morfologiczną pleśniaka badano mikroskopowo.

Obok hodowania pleśni na płynach fermentacyjnych lub z tą fermentacją związanych, trzymano pleśniaka na różnych pożywkach płynnych lub stałych, które są podane w tablicach 1 i 2. Pożywki stałe otrzymywano przez dodatek do pożywki płynnej 1,5% agar-agaru. Na tych pożywkach przechowywano kultury w probówkach lub flaszeczkach szklanych pojemności 30 cm³, albo w kolbach Erlenmayera pojemności 750 lub 300 cm³, wreszcie używano także miseczek Petriego. Przeszczepianie z jednej do dru-

Tablica 1

Nr. próby	Przed próbą fermentacyjną: Sposób przechowywania kultury	Przed próbą fermentacyjną: Czas przechowywania	Po próbie fermentacyjnej: Waga grzybni g	Kwas. ogólna w cm³ 0,1 n NaOH	kwas cytrynowy g	kwas cytrynowy %	kwas szczawiowy	Metoda fermentacji
1	Kultura otrzymana od prof. T. K.	1 rok	1,42	43,2	2,7	11,4	+	Szczepiona bezpośrednio na płyn fermentacyjny 20% sacharozy + 0,2% NH_4NO_3+15% KH_2PO_4 +0,1% $NaNO_3$ + 0,1% $MgSO_4$ + śl. $FeCl_3$
2	Walkera w probówce na po-	3 lata	1,28	30,4	1,9	9,8	++	
3	żywce agar-agarowej i przecho-	5 lat	1,37	32,0	2,0	10,1	++	
4	wywana bez przeszczepienia w temperaturze pokojowej	7 lat	1,17	28,8	1,8	8,9	+++	
5		3 lata	1,26	41,6	2,6	12,8	0	gotowa grzybnia
6		5 lat	1,08	40,0	2,5	12,6	+	
7		7 lat	1,06	30,4	1,9	9,4	+	
8	przeszczepiana co 3—4 mies. na	3 lata	1,41	168,0	10,5	52,4	0	szczepiono bezpośrednio na płyn fermentacyjny
9	pożywce: 10% brzeczce słodo-	5 lat	1,38	160,0	10,0	50,1	0	
10	wej+1,5% agaru we flaszecz-	7 lat	1,24	100,8	6,3	31,4	0	
11	kach pojemności 30 cm³ . .	3 lata	1,62	204,8	12,8	61,5	0	gotowa grzybnia
12		5 lat	1,44	168,0	10,5	52,4	0	
13		7 lat	1,21	96,0	6,0	30,2	0	
14	przechowywana na 10% brzeczce	1 rok	1,64	193,6	12,1	60,4	0	
15	słodowej w kolbkach Erlen-	2 lata	1,48	217,2	11,7	58,7	0	
16	mayera pojemności 750 cm³ (regenerowana)	3 lata	1,38	217,1	11,7	58,4	0	
17	warunki prób nr 14, 15 i 16 przy	1 rok	1,61	206,4	12,9	64,7	0	
18	przeszczepieniu co 3—4 mies.	2 lata	1,76	209,6	13,1	65,6	0	
19		3 lata	1,64	192,0	12,0	60,1	0	
20	pożywka płynna 10% sacharozy	1 rok	1,49	179,2	11,2	56,2	0	
21	+0,3% NH_4NO_3+0,2%	2 lata	1,38	182,4	11,4	57,1	0	
22	KH_2PO_4+0,1% $MgSO_4$+ ślady peptonu bez przeszcz.	3 lata	1,49	171,2	10,7	53,4	+	
23	warunki prób nr 20, 21 i 22 przy	1 rok	1,63	209,6	13,1	65,2	0	
24	przeszczepieniu co 3—4 mies.	2 lata	1,49	206,4	12,9	64,7	0	
25		3 lata	1,68	193,6	12,1	60,3	++	szczepiono bezpośrednio na płyn fermentacyjny.
26	przeszczepiano co 3—4 mies. na	1 rok	1,64	209,6	13,1	65,1	0	
27	przemian z pożywki agarowej	2 lata	1,71	200,0	12,5	62,3	0	
28	na brzeczkę i odwrotnie . .	3 lata	1,49	188,8	11,8	58,9	++	
29	przeszczepiano co 3—4 mies. ko-	1 rok	1,74	228,8	14,3	71,4	0	
30	lejno na pożywki: agar-agar,	2 lata	1,69	227,2	14,2	71,2	0	
31	płynna cukrowa, brzeczka słod., agar-agar itd.	3 lata	1,71	222,4	13,9	69,7	0	
32	ziemia ogrodowa + 5% sacharo-	2 mies.	1,06	70,4	4,4	21,7	0	
33	zy bez przeszczepienia . . .	4 mies.	1,14	70,4	4,4	22,0	++	
34		8 mies.	1,08	68,8	4,3	21,5	++	
35	sok cytrynowy + 5% sacharozy	1 rok	1,12	54,4	3,4	17,2	0	
36	bez przeszczepienia	2 lata	0,93	52,8	3,3	16,3	++	
37		3 lata	1,17	44,8	2,8	14,1	+++	
38	Dojrzała grzybnia wysuszona,	1 rok	1,56	230,4	14,4	71,8	0	
39	sproszkowana i przechowywa-	2 lata	1,64	230,2	14,5	72,4	0	
40	na w słoiku	3 lata	1,84	228,8	14,3	71,6	0	

giej pożywki następowało w ciągu 3—4 miesięcy. Otrzymanie zarodników w formie sproszkowanej grzybni, podaliśmy w pracy poprzedniej[16]). Wyniki badań przedstawiają się następująco:

Ponieważ wielu autorów wskazuje na duży wpływ temperatury na biochemiczne własności przechowywanej kultury pleśni, przeto wykonaliśmy w tym kierunku szereg badań. Kulturę pleśniaka, hodowano albo stale na pożywkach płynnych i stałych, albo też wysuszoną i sproszkowaną przechowywano w temperaturze:

1) około 0^0 w lodówce automatycznej,
2) około 18^0 w termostacie,
3) około 30^0 w termostacie,

Wynik tych badań podaje tablica 2.

Tablica 2

Nr próby	Sposób przechowywania kultur	Czas przechowywania	Temperatura przechowywania kultury: 1° C					18° C					30° C				
			Waga grzybni g	Kwasow. ogólna w cm³ 0,1 n NaOH	kwas cytrynowy g	kwas cytrynowy %	Kwas szczawiowy	Waga grzybni g	Kwasow. ogólna w cm³ 0,1 n NaOH	kwas cytrynowy g	kwas cytrynowy %	Kwas szczawiowy	Waga grzybni g	Kwasow. ogólna w cm³ 0,1 n NaOH	kwas cytrynowy g	kwas cytrynowy %	Kwas szczawiowy
41	Pożywka stała (agar-	1 rok	1,09	88,0	5,5	27,6	0	1,03	43,2	2,7	11,4	+	0,83	27,2	1,7	8,4	++
42	agar) bez przeszcze-	2 lata	1,14	78,4	4,9	24,7	0	0,98	33,6	2,1	10,1	++	0,76	20,8	1,3	6,8	++
43	pienia	3 lata	1,05	81,6	5,1	25,4	0	0,92	22,4	1,4	9,8	++	0,71	19,2	1,2	6,1	+++
44	warunki prób 41, 42	1 rok	1,24	128,0	8,0	10,1	0	1,05	38,4	2,4	12,1	0	0,86	25,6	1,6	8,2	++
45	i 43 z przeszczepie-	2 lata	1,27	129,6	8,1	40,3	0	1,23	129,6	8,1	40,7	0	0,99	54,4	3,4	17,1	++
46	niem co 3—4 mies.	3 lata	1,49	192,0	12,0	60,1	0	1,37	168,0	10,5	52,4	0	1,02	54,4	3,4	16,9	+++
47	Pożyczka płynna	1 rok	1,51	180,4	11,9	59,7	0	1,51	193,6	12,1	60,4	0	1,14	131,2	8,2	41,2	++
48	(10% brzeczka sło-	2 lata	1,48	180,4	11,9	59,2	0	1,56	187,2	11,7	58,7	0	0,98	91,2	5,7	28,7	+++
49	dowa) bez przesz-	3 lata	1,32	174,4	10,9	54,3	+	1,42	187,2	11,7	58,4	0	0,82	52,8	3,3	16,4	+++
	czepienia*)																
50	Warunki prób 47, 48	1 rok	1,62	204,8	12,8	64,1	0	1,76	206,4	12,9	64,7	0	1,15	187,2	11,7	58,3	++
51	i 49 z przeszczepie-	2 lata	1,81	203,2	12,7	63,4	0	1,83	209,6	13,1	65,6	0	1,27	169,6	10,6	52,7	++
52	niem co 3—4 mies.*)	3 lata	1,46	180,4	11,9	59,6	+	1,74	192,0	12,0	60,1	0	1,22	147,2	9,2	46,3	+++
53	Dojrzała grzybnia	1 rok	1,72	235,2	14,7	73,6	0	1,58	200,0	12,5	72,4	0	1,29	140,8	8,8	44,3	++
54	sproszkowana (wysu-	2 lata	1,78	243,2	15,2	75,1	0	1,69	228,8	14,3	71,5	0	1,12	115,2	7,2	36,1	++
55	suszona) i przecho-	4 lata	1,74	238,4	14,9	74,8	0	1,73	228,8	14,3	71,7	0	1,14	88,6	5,6	28,1	++
	wywana w słoiku hermetycznie zamkn.																

*) Pożywka płynna wyschła.

Dyskusja.

Z przeprowadzonych siedmioletnich badań okazuje się, że własności biochemiczne pleśniaków są bardzo wrażliwe na warunki przechowywania, a więc działanie różnych czynników fizycznych i chemicznych, przy czym jakość (skład) pożywki oraz temperatura wywierają duży wpływ. Czynniki te oddziałują na energię fermentacyjną pleśniaków, na ilość gromadzonych produktów z cukru, a nawet na ich jakość, czego wyrazem jest występowanie, a czasami nawet większe gromadzenie się kwasu szczawiowego. Te zmiany biochemiczne są tym ciekawsze, że mogą występować bez jakichkolwiek zmian morfologicznych u tychże pleśniaków, co także wskazuje, że stałość cech morfologicznych nie jest równocześnie dowodem stałości cech biochemicznych mikroorganizmu. Okazuje się dalej, że po utracie swoich poprzednich cech biochemicznych, pleśniaki ulegają stosunkowo trudno regeneracji, o ile stosowane metody nie są należycie dobrane. Własności biochemicznych badanego pleśniaka, nie można zatem oceniać na podstawie jednorazowych prób, lub krótkotrwałych obserwacji, gdyż mogą one być tylko przejściowe, jako wynik jego czasowej degeneracji. Wyprowadzanie więc wniosków o własnościach biochemicznych pleśniaków, tym więcej klasyfikowanie ich na tej podstawie, nie postarawszy się przedtem o stabilizację ich własności przez dłuższe hodowanie w odpowiednich warunkach, musi prowadzić do fałszywych wniosków, których wynikiem jest wielka mnogość rzekomych odmian pleśniaków, mimo ich tylko drobnych różnic morfologicznych, jaką spotykamy dzisiaj w literaturze.

Najbardziej rozpowszechniony jest spo-

[16]) T. Chrząszcz i M. Zakomorny — Biochem. Z. 279, 64, (1935.)

sób przechowania kultur pleśniaka, na pożywkach stałych, agar-agarowych. W świetle naszych badań okazuje się, że ta pożywka jest zwykle wprost szkodliwa. Wprawdzie utrzymują się na niej dobrze cechy morfologiczne pleśniaka, ale za to ulegają często głębokim zmianom jego własności biochemiczne. Degeneracja w tym wypadku może być tak silna, że pleśniak nabiera cechy organizmu, gromadzącego tylko małą ilość kwasu cytrynowego, a tworzącego znaczne ilości kwasu szczawiowego, jak to widzimy w tablicy 1, próba nr 1—7. Podobnie ujemny wpływ znajdujemy w wypadkach trzymania pleśniaków na ziemi ogrodowej albo sokucy trynowym (tablica I. nr 32—37), jakkolwiek te właśnie pożywki są często polecane, jako rzekomo korzystne. Natomiast częste przeszczepianie, zwłaszcza na korzystne pożywki płynne, a szczególnie na brzeczkę słodową, wpływa na podniesienie osłabionych własności biochemicznych pleśniaka. Długie pozostawianie kultury bez przeszczepiania, albo przeszczepianie na pożywki stałe, zwłaszcza agarowe, lub pozostawianie jej na wyschniętych pożywkach płynnych, wpływa niekorzystnie, bo osłabia zdolności kwaszące pleśniaka. Najkorzystniejsze dla utrwalenia własności pleśniaka, okazało się częste jego przeszczepianie i to za każdym razem na odmiennej pożywce. W tym wypadku można nawet użyć z korzyścią pożywki agarowej. Jak okazuje się z tablicy 1 (nr. 29—31), pleśniaki hodowane przez 3—4 miesięcy na pożywkach w następującym porządku: agar-agarowej, płynnej pożywce cukrowej, dalej na brzeczce słodowej i znowu z powrotem na pożywce agar-agarowej itd. wykazały w ciągu 3 lat trwale swoje wysokie własności kwaszące.

Bardzo ciekawie reagują pleśniaki na wpływ temperatury, jak to widzimy z wyników podanych w tablicy 2. Okazuje się, że im temperatura jest wyższa, oraz przechowanie w niej dłuższe, tym degeneracja biochemiczna jest silniejsza. W temperaturze 30^0, wykazuje pleśniak, przechowany nawet na korzystnych pożywkach, nietylko znaczne zmniejszenie zdolności gromadzenia kwasu cytrynowego, ale równocześnie tworzy kwas szczawiowy, a przy kilkoletnim przechowaniu, nawet w ilości dość znacznej. Temperatura pokojowa (18^0) oddziałuje niekorzystnie na pleśniaki tylko przy trzymaniu ich na stałej pożywce, w innych zaś wypadkach okazuje się dobra. Najkorzystniejsze jednak jest przechowanie pleśniaków około 1^0. W tej temperaturze utrzymują się trwale cechy biochemiczne pleśniaków. W związku z powyższym, najlepszy sposób przechowania pleśniaków polega na wyhodowaniu ich na korzystnej pożywce, następnie wysuszenie grzybni w niskiej temperaturze, sproszkowanie jej i przechowanie dalsze około 1^0. Cechy biochemiczne tak przechowanego pleśniaka, nie uległy żadnej zmianie w ciągu trzechletniego przechowania.

Wnioski.

Badania nasze, prowadzone przez siedem lat nad trwałością cech biochemicznych pleśniaka, powodującego wysokie gromadzenie kwasu cytrynowego w rozczynach cukrowych, prowadzą nas do następujących wniosków:

1) Zdolność gromadzenia dużej ilości czystego kwasu cytrynowego posiadają nieliczne pleśniaki *Aspergillus*, hodowane w odpowiednich warunkach.

2) Przechowywanie kultur pleśniaka w warunkach laboratoryjnych, wpływa na łatwą degenerację ich własności biochemicznych. Objawem tej degeneracji jest przede wszystkim zanik zdolności gromadzenia dużej ilości kwasu cytrynowego, a występowanie zdolności tworzenia kwasu szczawiowego.

3) Najważniejszymi czynnikami, które wpływają na degenerację biochemicznych własności pleśniaka są: licha pożywka, rzadkie przeszczepianie i wysoka temperatura.

4) Degeneracja pleśniaka występuje znacznie szybciej na pożywkach stałych, niż płynnych. Również na pożywkach płynnych utrzymuje się lepiej zdolność gromadzenia kwasu cytrynowego, nawet w temperaturach wyższych.

5) Najlepsze wyniki, zachowania zdolności gromadzenia dużej ilości kwasu cytrynowego, otrzymano przy częstym przeszczepianiu na pożywki zmienne, oraz przy przechowywaniu pleśniaka w temperaturze około 0^0 w formie dojrzałej, wysuszonej i następnie sproszkowanej grzybni. Tak przechowany pleśniak, utrzymał trwale w ciągu trzech lat, swoje cechy biochemiczne.

6) Degeneracja własności biochemicznych następuje bez zmian morfologicznych pleśniaka.

7) Klasyfikacja pleśniaków na podstawie ich własności biochemicznych, bez poprzedniego starannego i długotrwałego hodowania w odpowiednich warunkach, prowadzi do mylnych wniosków. W tym kierunku jest konieczna rewizja klasyfikacji pleśniaków, które przy małych różnicach morfologicznych wykazują rzekomo duże różnice biochemiczne.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Degeneration der stark säuernden Eigenschaften von Kulturen von *Aspergillus niger*.

Unsere seit 7 Jahren durchgeführten Untersuchungen über die Stabilität der biochemischen Eigenschaften von

Schiemmlpilzen, die grosse Mengen von Zitronensäure anhäufen führten uns zu folgenden Ergebnissen:

1) Nur wenige, bei entsprechenden Bedingungen gezüchtete Aspergillusrassen haben die Fähigkeit grössere Mengen reiner Zitronensäure anzuhäufen.

2) Das Aufbewahren in laboratoriellen Verhältnissen, ruft bei Schimmelpilzkulturen eine schnelle Degeneration ihrer biochemischen Eigenschaften hervor. Die Degeneration hat vor allem das Zurückgehen des Vermögens der Bildung grösserer Mengen von Zitronensäure zur Folge, wobei gleichzeitig Oxalsäurebildung eintritt.

3) Die wichtigsten Faktoren, welche auf die biochemische Degeneration der Schimmelpilze einwirken, sind ungünstige Nährlösung, seltene Ueberimpfung und höhere Temraturen.

4) Die Degeneration der Schimmelpilze geht auf festem Nährböden schneller als auf flüssigem vor sich. Die Eigenschaft grössere Mengen Zitronensäure zu bilden erhält sich, selbst bei erhöhter Temperatur, besser auf flüssigem Nährboden.

5) Die besten Resultate zur Stabilisierung der Eigenschaft Zitronensäure in grösseren Mengen zu bilden erhält man bei öfterem Ueberimpfen auf verchiedene Nährböden und auch indem der Schimmelpilz bei ca 0° in Form einer reifen, getrockneten und gepulverten Schimmelpilzdecke aufbewahrt wird. Ein auf solche Weise aufbewahrter Schimmelpilz, ändert in 3 Jahren seine biochemischen und morphologischen Eigenschaftten nicht.

6) Die Degeneration der biochemischen Eigenschaften, erfolgt oft ohne morphologische Aenderungen des Schimmelpilzes.

7) Die Klassifikation der Schimmelpilze auf Grund ihrer biochemischen Eigenschaften, ohne eine vorhergehende, längere und sorgfältige Züchtung in entsprechenden Bedingungen, führt zu falschen Folgerungen. In dieser Hinsicht ist eine Ueberprüfung der Klassifikation der Schimmelpilze, die angeblich bei kleinen morphologischen Abweichungen, grosse biochemische Unterschiede aufweisen sollen, sehr notwendig.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Universität in Poznań.

Wpływ czynnika mikrobiologicznego na fizyko-chemiczne własności mleka cz. V.

L'influence des agents microbiologiques sur les propriétés physico-chimiques du lait.

Helena CIEPLIŃSKA i Zygmunt LEYKO

Dział Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Miejskiego Instytutu Higieny w Warszawie

Nadeszło 18 października 1938

W poprzednich pracach o stałości składników mleka w wodzie rozpuszczalnych[1, 2, 3]) stwierdziliśmy, że stan fizjologiczny i zdrowotny krowy wywiera duży wpływ na ogólną ich zawartość, liczba zaś składników rozpuszczalnych mleka od krów poszczególnych ulega stosunkowo dużym wahaniom, mniejszym jednak niż składniki nierozpuszczalne. Średnia rozpuszczalnych w wodzie składników mleka od 700 krów wynosiła 6,26%, była więc bardzo zbliżona do t. zw. stałej G. Cornalby[4]) 6,15% dla mleka krów włoskich z okolic Lodi (Lombardia). Dalsze znów badania[5, 6]) nad własnościami optycznymi serwatki mleka, otrzymanej metodą E. Ackermanna[7]) wykazały, że liczba refraktometryczna była także zmienna i wahała się w granicach bardzo szerokich od 34,9° do 41,4° refr., odbiegała zatem od wartości granicznych 38,5—40,5° refr. dla normalnego mleka zbiorowego, ustalonych przez C. Maia i S. Rothenfussera[8]).

Metoda Ackermanna była stosowana do stwierdzenia z całą pewnością nawet małego dodatku wody (5%) do mleka, tym bardziej, że znalazła swego czasu teoretyczne uzasadnienie jako „stała optyczna" na podstawie badań fizyko-chemicznych serwatki, wykonanych przez G. Wiegnera[9]). Z badań jego i Ch. Porchera[10]) wynikało, że w mleku krowim poszczególne składniki występują w tym stalszej ilości i tym mniej ulegają wahaniom, im doskonalsze jest ich rozdrobnienie. Przeto wielkości wahań poszczególnych składników mleka stoją w odwrotnym stosunku do ich stopnia dyspersji; bardzo więc rozdrobnione składniki, jak cukier mleczny i związki mineralne, stanowiące właściwe roztwory i przechodzące do serwatki, ulegają najmniejszym wahaniom.

Szczegółowe badania licznych autorów jak: V. Storch[11]), C. Schnorf[12]), A. Monvoisin[13]), E. Seel[14]), C. Amberger[15]), J. Pritzker[16]), W. Fleischmann[17]), F. E. Nottbohm[18]), J. Krenn[19]), A. Gronover i F. Türk[20]), W. Kern[21]), A. Schneck i W. Strack[22]) wykazały, że wprawdzie zawartość składników względnie wartości optyczne serwatki mleka w stosunku do wahań ciężaru właściwego, zawartości tłuszczu i suchej masy beztłuszczowej ulegają jeszcze najmniejszym

odchyleniom, jednak rozpiętość ich liczb granicznych jest tak duża, że nie można ich uznać za stałe fizjologiczne.

Według A. Gronovera i F. Türka[20]) ma to teoretyczne uzasadnienie, gdyż 5/8 współczynnika załamania światła serwatki mleka przypada na znajdujący się w niej cukier mleczny, którego ilość ulega dużym wahaniom z przyczyn fizjologicznych, a przede wszystkim chorobowych.

Dawniejsze badania V. Storcha[11]) i A. Monvoisina[13]) stwierdziły, że u krów z gruźlicą wymienia zawartość cukru w mleku znacznie się zmniejsza, a nawet może zupełnie zniknąć; to samo zjawisko zauważył C. Amberger[15]) przy paciorkowcowym zapaleniu wymion. Serwatka krów chorych na zapalne stany wymion wykazuje niską liczbę refraktometryczną; przy badaniu mleka musimy więc pamiętać, że wszelkie odchylenia liczby refraktometrycznej mogą być spowodowane nie tylko przez rozcieńczenie wodą, ale i przez czynniki patologiczne, szczególnie przez schorzenie gruczołu mlecznego. W. Kern[21]) wykazał, że serwatka mleka przy gruźlicy ogólnej i wymion posiadała tylko 32,4—33,9 st. refr.

Nasze badania serwatki o nienormalnych cechach fizyko-chemicznych całkowicie potwierdzają badania bakteriologiczne mleka warszawskiego, wykonane przez A. Ławrynowicza[23, 24]), M. Hryniewiczównę, A. Ławrynowicza i E. Wasilewską-Mironowiczową[25]) oraz M. Hryniewiczównę i A. Ławrynowicza[26]), którzy wykazali, że pochodziło ono od bydła chorego, zawierało bowiem drobnoustroje chorobotwórcze.

J. Pritzker[16]), W. Fleischmann[17]), A. Gronover[27]), F. E. Nottbohm[18]), A. Schneck i W. Strack[22]), K. Jeschki[28]), P. A. Kometiani[29]), C. Mai[30]), W. König[31]), J. Tillmans i W. Luckenbach[32]) i wielu jeszcze innych wykazali, że skład i własności mleka mogą ulegać daleko idącym zmianom pod wpływem czynników nie tylko fizjologicznych i patologicznych, ale także i mikrobiologicznych, fizycznych i chemicznych.

Czynniki fizjologiczne i patologiczne nie wywierają jednak wpływu na temperaturę krzepnięcia mleka, której liczby są prawie wielkościami stałymi lub wahającymi się w bardzo ciasnych granicach. Mleko jako płyn biologiczny posiada stałą fizyczną, a mianowicie ciśnienie osmotyczne, które oznaczamy na drodze krioskopowej.

Metodę krioskopową do badań mleka zastosował M. J. Winter[33]) już w 1895 r. dla wykrycia dodanej wody. H. J. van der Laan[34]) dowiódł, że krew i mleko tego samego zwierzęcia nie tylko zdrowego, ale i chorego, posiada prawie identyczną temperaturę krzepnięcia. W. Kern[21]) oraz inni badacze całkowicie to potwierdzili. Po opracowaniu metody krioskopowej przez J. Pritzkera[16]) przyjęła się ona powszechnie do badań mleka w pracowniach analitycznych. A. Gronover[27]) dowiódł na obszernym materiale badawczym, że przyjmując przy ocenie mleka dolną granicę jego suchej masy beztłuszczowej można nie wykryć dodatku 17% wody, z liczby refrakcji 14%, gdy tymczasem przy użyciu temperatury krzepnięcia tylko 5%. To samo potwierdził K. Jeschki[28]) i inni. Ponieważ temperatura krzpnięcia mleka ulega najmniejszym wahaniom nawet w mleku od krów pojedyńczych, przeto stała się ona najpewniejszą podstawą do oceny mleka na jego rozwodnienie, o ile nie było ono jednocześnie neutralizowane.

Dalsze badania nad mlekiem Fr. Bolma[35]), P. Weinsteina[36]), A. Heiduschki i A. Kerna[37]), O. Stübera[38]), R. Bauera[39]), J. Gangla[40]), J. Gangla i K. Jeschki[40]), H. Svobody[41]) miały na celu udoskonalenie metody krioskopowej, ustalenie liczb granicznych dla wahań temperatury krzepnięcia, zbadanie czynników mających wpływ na ich rozpiętość, względnie przyjęcie średniej dla mleka zbiorowego, jako podstawy do stwierdzenia małych domieszek wody.

Według badań J. Pritzkera[16]) mleko normalne w Szwajcarii posiada temperaturę krzepnięcia od —0,54° do —0,56°, średnio —0,55° przy K=1,90.

J. Pritzker wyraża często temperaturę krzepnięcia w liczbach całych, mnożąc wartość temperatury krzepnięcia po opuszczeniu znaku ujemnego przez 100, przy czym zamiast $\Delta = -0{,}55^0$ otrzymujemy $\Delta.10^2 = 55$. J. Gangl i K. Jeschki[40]) otrzymaną w ten sposób wartość nazwali liczbą krioskopową.

Dla mleka zbiorowego w Niemczech P. Weinstein[36]) podaje liczbę krioskopową 54—56. J. Krenn[46]) dla mleka w Austrii zauważył wahania $\Delta.10^2$ od 51,5 do 58,2, średnio 54,8, dodaje przy tym równocześnie, że mleko z $\Delta \cdot 10^2$ w granicach 53—50 jest silnie podejrzane o rozwodnienie, poniżej zaś 50 na pewno rozwodnione.

Dla stosunków angielskich J. H. Buchanan i O. E. Lowman[42]) stwierdzili w mleku granice wahań liczby krioskopowej od 53,7 do 58,2, przyjmując za średnią 55, W. L. Davies[43]) zaś średnio od 54,8 do 55,5.

Według M. Murphy[44]) w Ameryce przyjęto dla $\Delta \cdot 10^2$ liczbę 55, A. van Raalte[45]) podaje na podstawie długoletnich badań mleka normalnego dla Holandii liczby krio-

skopowe od 54—57, średnio 54. Ta niska stosunkowo średnia mleka holenderskiego pochodzi stąd, że chemicy holenderscy przyjęli K=1,86, gdy natomiast niemieccy badacze 1,90; przy uwzględnieniu zaś stałej 1,90 średnia liczba krioskopowa mleka holenderskiego wyniesie również 55,0. Na terenie Warszawy L. Nencki i T. Podczaski[47]) badając próby mleka oborowego zbiorowego od krów w najrozmaitszych warunkach fizjologicznych, przyjęli dla $\Delta.10^2$ 55—56,0. W. Kolski[48]) w Krajowej Stacji Doświadczalnej w Dublanach oznaczał temperaturę krzepnięcia mleka, kupowanego we Lwowie i okolicy, oraz mleka oborowego i przyjął w dobrym nierozwodnionym mleku $\Delta.10^2$ od 50—56. W dobrym mleku lwowskim, badanym przez H. Ruebenbauera[49]) $\Delta.10^2$ wahało się około 55 do 57.

W mleku oborowym zbadanym w r. 1932 przez Z. Leyko i St. Okuszko[50]) $\Delta.10^2$ wynosiło 53 — 58,1, średnio 56,0, w mleku konsumcyjnym surowym $\Delta \cdot 10^2=55,2$, niskopasteryzowanym 54,4, wysokopasteryzowanym 55,0, homogenizowanym i sterylizowanym 57,4, gotowanym 60,4. W mleku zaś oborowym zbadanym w r. 1934—1936 przez Z. Leyko i H. Cieplińską[51]) $\Delta.10^2$ wahało się od 51,9 do 57,2, średnio 54,7, w mleku konsumcyjnym surowym 55, niskopasteryzowanym 54,7, wysokopasteryzowanym 54,8, sterylizowanym 54,6.

W latach 1933—1936 $\Delta.10^2$ mleka surowego wynosiło w Warszawie średnio 55,1, a w zbiorowym dobrym liczba ta nie była niższa od 53; w niskopasteryzowanym stwierdziliśmy średnią 54,5, w wysokopasteryzowanym 54,9. Średnia liczba krioskopowa mleka pasteryzowanego była zatem niższa od średniej mleka surowego.

Średnia liczba krioskopowa waha się we wszystkich prawie państwach między 54—56 w mleku zbiorowym, od krów pojedyńczych dolna granica w dobrym mleku wyjątkowo opadała do 51,5. Zdarza się jednak, że liczba krioskopowa może opaść znacznie poniżej 50 i mleko nie jest rozcieńczone. Spotkaliśmy się w dostępnej nam literaturze z trzema takimi faktami. W Szwajcarii J. Pritzker[16]) stwierdził w mleku od krowy gruźliczej $\Delta.10^2=47,5$, w Holandii J. D. Filippo[52]) w ciągu 20-letniego okresu badań zauważył pewnego razu nienormalną liczbę krioskopową 48—51,0 w mleku od 20 krów, które były całymi miesiącami niedostatecznie żywione paszą o niesłychanie dużej zawartości wody. We Wrocławiu A. Pawletta, Dagmar v. Wentzky i Petersheyde[53]) obserwowali przez kilka tygodni mleko krowy zdrowej, którego liczba krioskopowa wahała się od 47,1—47,5, żeby w końcu wrócić do zwykłej normy 53,o.

Wpływ ogrzewania na temperaturę krzepnięcia mleka, działanie wymrażania, rozcieńczania wodą i neutralizowania na fizyczne i chemiczne własności mleka zostały już przez nas opracowane[51, 54]).

Obecnie badania miały na celu wykazanie, jakie zmiany fizyczne i chemiczne zachodzą w mleku pod wpływem czynnika mikrobiologicznego.

Najczęściej i najszybciej zachodzącą zmianą mleka jest jego kwaśnienie, którego stopień zależy od zawartości cukru mlecznego oraz od obecności bakterji kwasu mlekowego.

W mleku kwaśnym następuje powiększenie związków rozpuszczalnych, obniżających znacznie temperaturę krzepnięcia. Według W. Fleischmanna na każdy stopień S.H. obniża się ona o 0,0063° do 0,008°, rzadziej 0,009°. Przy oznaczaniu temperatury krzepnięcia mleka należy zawsze brać pod uwagę stopień kwasowości, gdyż w miarę jego zwiększania się obniża się równocześnie temperatura krzepnięcia, z jednej bowiem cząsteczki cukru mlecznego powstają 4 cząsteczki kwasu mlekowego. Wzrost wartości temperatury krzepnięcia mleka w czasie kwaszenia się utrudniał oddawna ocenę jego jakości i dlatego analitycy stosowali metodę krioskopową tylko przy mleku o kwasowości nie wyżej 9° S.H.

Pierwszy J. Pritzker wprowadził na każdy stopień kwasowości powyżej 7° S. H. poprawkę 0,008°, którą należy odjąć od temperatury krzepnięcia mleka kwaśnego, ażeby otrzymać temperaturę krzepnięcia mleka słodkiego. W. Plücker i Ad. Steinruck[55]) uznali poprawkę 0,008° za nieodpowiednią; przyjmując zaś 0,006° otrzymywali wyniki najzgodniejsze z temperaturą krzepnięcia wyjściowego mleka słodkiego.

J. Drost, M. Steffen i E. Kollstede[56]) stosując poprawkę 0,006°—0,007° stwierdzili, że temperaturę krzepnięcia mleka słodkiego można jeszcze obliczyć z kwaśnego do 15° S.H.

J. Krenn[57]) oznaczając temperatury krzepnięcia mleka bardzo kwaśnego i stosując współczynnik 0,008° otrzymywał za niskie rezultaty dla temperatury krzepnięcia wyjściowego mleka słodkiego, współczynnik zaś 0,006° dawał za wysokie. Natomiast zgodne otrzymał przy próbach mleka z kwasowością $>$ 12°S.H. stosując $K = 0{,}024 + (s—10) . 0{,}006$; K jest poprawką, którą trzeba odjąć od oznaczonej temperatury krzepnięcia, s —ilość stopni kwasowości $>$ 10°S.H. Dla prób mleka $<$ 12°S.H. stosował poprawkę 0,006°.

W naszej praktyce spotykamy się nie tylko z mlekiem podkwaszonym, lecz często z kwaśnym $>$ 30°S.H.; stosowanie zaś przy-

toczonych poprawek nie dawało nam zadawalniających wyników. Przerobiliśmy więc całą serię doświadczeń, mających nam wyjaśnić jak się zachowuje temperatura krzepnięcia mleka ukwaszanego w różnych warunkach.

Część metodyczna i doświadczalna.

Przy badaniu składu i własności mleka, użytego do naszych doświadczeń robiliśmy oznaczenia: ciężaru właściwego, tłuszczu, suchej masy całkowitej, refrakcji serwatki, liczby Tillmans-Luckenbacha, temperatury krzepnięcia, stopnia kwasowości oraz temperatury ogrzewania mleka.

Ciężar właściwy oznaczano metodą areometryczną przy 15°, zawartość zaś tłuszczu w tłuszczomierzach N. Gerbera. Suchą masę całkowitą mleka obliczaliśmy według uproszczonego wzoru W. Fleischmanna

$$t = \frac{4{,}8f + d}{4} + 0{,}25,$$

którego ścisłość omówiliśmy już swego czasu[58]). Przeprowadzone przez jednego z nas badania stwierdziły dostateczną zgodność między suchą masą całkowitą oznaczoną wagowo a obliczoną według powyższego wzoru. Badania nasze wykazały[59]), że nie da się go jednak praktycznie zastosować do oznaczenia suchej masy mleka krowy chorej, gdyż rónice między wartością suchej masy bezpośrednio oznaczonej a obliczonej były bardzo znaczne, pozytywne maks. 0,51%, negatywne maks. 0,8%. Suchą masę beztłuszczową mleka otrzymywano z różnicy między suchą masą całkowitą a procentową zawartością tłuszczu.

Współczynnik załamania światła oznaczano w serwatce, przygotowanej sposobem E. Ackermanna, wyrażając pomiary w stopniach zanurzanego refraktometru Zeissa. Badanie mleka w celu wykrycia środka neutralizującego (soda) wykonaliśmy metodą Tillmans-Luckenbacha. Kwasowość mleka wyrażoną w stopniach S.H. oznaczano metodą W. Morresa[60]). Stopień ogrzewania badaliśmy za pomocą metody parafenilenodwuaminowej V. Storcha[61]), opartej na stwierdzeniu peroksydazy w mleku. W obecnie przeprowadzonych badaniach nad krioskopią mleka stosowaliśmy technikę oznaczania temperatury krzepnięcia taką samą, jak i poprzednio[50]). Oparliśmy się na sposobie oznaczania, podanym jeszcze przez J. Pritzkera[16]), którą to metodę następnie dokładnie przestudiował i uzupełnił P. Weinstein w swoich badaniach nad temperaturą krzepnięcia mleka[36]) oraz zawartości jaj kurzych i kaczych[62]). Temperaturę krzepnięcia mleka oznaczaliśmy w przyrządzie E. Beckmanna, a jej liczbę otrzymaliśmy, odejmując temperaturę krzepnięcia wody od zaobserwowanej temperatury krzepnięcia mleka. Używany do tego celu termometr poddaliśmy badaniu, cechując go w roztworze mocznika.

Do cechowania termometru stosowaliśmy roztwór mocznika o koncentracji, jaką swego czasu zaproponował Fr. Bolm a mianowicie: 20 g mocznika + 1 kg wody podwójnie destylowanej. Przy pomocy tego roztworu oznaczaliśmy K w naszym aparacie, przy czym probówka z roztworem znajdowała się w czasie wykonywania pomiarów bezpośrednio w kąpieli chłodzącej. Wyeliminowana zatem została druga szersza probówka, do której zwykle przy pomiarach krioskopowych wstawia się probówkę z roztworem badanym, w ten sposób od kąpieli chłodzącej oddziela warstwa powietrza.

Probówkę z roztworem badanym chłodziliśmy najpierw do ± 0°, wstawiając ją następnie wprost do kąpieli chłodzącej o temperaturze około —3,5° (—3° do —4°). Z tą chwilą rozpoczynaliśmy mieszać ręcznie roztwór mieszadełkiem platynowym z prędkością 1—2 uderzeń na sekundę. Słupek rtęci termometru najpierw obniżał się, gdy zaś osiągnął przypuszczalną temperaturę krzepnięcia roztworu wrzucaliśmy kawałeczek lodu. Temperatura zazwyczaj opadała jeszcze o jakie 0,1° do 0,3°, na którym to punkcie zatrzymywała się chwilkę, po czym słupek rtęci zaczynał podnosić się z początku szybko, później zaś powoli. Z chwilą gdy słupek rtęciowy znalazł się o 0,1° do 0,2° poniżej rzeczywistego punktu krzepnięcia roztworu badanego przestawaliśmy mieszać, a za to opukiwaliśmy termometr tak długo, aż słupek rtęciowy nie zatrzymał się na jednym miejscu przynajmniej 1 minutę, względnie zaczynał opadać. Otrzymany punkt najwyższy przyjmowaliśmy za temperaturę krzepnięcia. Podczas oznaczeń temperatury krzepnięcia przechłodzenie wynosiło maksymalnie 0,5°; gdy wskutek zbyt późnego zaszczepienia przechłodzenie było większe—oznaczenie powtarzano. Drugi pomiar robiliśmy z nową próbą, lub też powtarzaliśmy w tej samej próbie, ale bez uprzedniego stopienia wrzuconego kawałeczka lodu, uzyskując wtenczas przechłodzenie, które wynosiło tylko 0,1° do 0,2° poniżej temperatury krzepnięcia.

Podczas badań seryjnych roztwory przed oznaczeniem temperatury krzepnięcia chłodzono w specjalnym naczyniu do temperatury około 0°. Na początku i na końcu każdej serii badań oznaczaliśmy zawsze temperaturę krzepnięcia wody podwójnie destylowanej dla skontrolowania pomiarów.

Zarówno przed przystąpieniem do pomiarów seryjnych jak i przez cały czas trwania tychże należy termometr trzymać w temperaturze $\pm 0^0$. Podczas oznaczania temperatury krzepnięcia nie stosowaliśmy przechłodzenia większego od $0,5^0$ poniżej punktu krzepnięcia badanego roztworu. Szereg wykonanych pomiarów wykazał, że różny stopień przechłodzenia w tych granicach ($0,1$—$0,5^0$) pozostaje bez wpływu na oznaczoną temperaturę krzepnięcia. Np. mleko przechłodzone do $0,3^0$ miało średnio $\Delta . 10^2 = 54,9$, a przy przechłodzeniu do $0,5^0$ $\Delta . 10^2 = 54,8^0$, zatem wartości w obu razach najzupełniej te same.

W tych warunkach wykonaliśmy cały szereg podwójnych oznaczeń temperatury krzepnięcia roztworu mocznika, różniących się od siebie najwyżej o $0,002^0$, otrzymawszy średnią $\Delta = 0,627^0$. Cząsteczkowe obniżenie temperatury krzepnięcia wody w naszym aparacie obliczaliśmy ze wzoru:

$$K = \frac{\Delta \cdot \text{ciężar cząst. ciała rozp.} \cdot \text{ciężar rozpuszczalnika}}{\text{ciężar ciała rozpuszczonego} \cdot 1000}$$

Przyjmując ciężar cząsteczkowy dla mocznika = 60,05 mamy

$$K = \frac{0{,}627 \cdot 60,05 \cdot 100}{2 \cdot 1000} = 1{,}88$$

Otrzymaliśmy zatem w naszym aparacie dla wody $K = 1,88$.

Cząsteczkowe obniżenie temperatury krzepnięcia wody, znalezione przez poszczególnych autorów waha się od 1,86 do 1,90, dlatego dla ułatwienia porównania wartości temperatury krzepnięcia mleka, oznaczonych w różnych aparatach przyjęto $K = 1,90$.

Temperatury krzepnięcia mleka, podane w naszych badaniach, odnoszą się do pierwotnej wartości pomnożonej przez 100, którą będziemy oznaczali $\Delta . 10^2$ i nazywali liczbą krioskopową, obliczoną ze ścisłością do pierwszego miejsca dziesiętnego. Kwasowość mleka normalnego przyjęliśmy za 7^0 S.H. Przy przeliczaniu $\Delta . 10^2$ mleka kwaśnego uwzględnialiśmy zawsze jego kwasowość, wprowadzając poprawkę na każdy stopień powyżej 7^0 S.H. Początkowo przyjęliśmy poprawkę W. Plückera i Ad. Steinrucka 0,6, której wielokrotność w zależności od ilości stopni kwasowości mleka powyżej 7^0 S.H. odejmowaliśmy od oznaczonego $\Delta . 10^2$. Poprawka 0,8, zalecana przez Pritzkera okazała się za wysoka, szczególnie dla mleka o dużej kwasowości; mleko słodkie o 7^0 S.H. posiadało $\Delta \cdot 10^2 = 54,6$, po samorzutnym ukwaszeniu się do $31,2^0$ S.H. $\Delta \cdot 10^2 = 66,4$. Stosując poprawkę 0,8 na każdy stopień powyżej 7^0 S.H. przy przerachowaniu $\Delta \cdot 10^2$ mleka ukwaszonego do $\Delta \cdot 10^2$ mleka wyjściowego słodkiego otrzymaliśmy $\Delta \cdot 10^2 = 47$, z poprawką zaś 0,6 $\Delta . 10^2 = 51,9$.

Przy zastosowaniu zaś poprawki J. Krenna $2,4 + (s—10) \cdot 0,6$ — obliczyliśmy pierwotną $\Delta \cdot 10^2 = 51,3$ dla naszego mleka kwaśnego.

Z przytoczonych liczb widzimy, że do $\Delta \cdot 10^2$ pierwotnego mleka słodkiego zbliżają się najlepiej liczby otrzymane przy zastosowaniu na każdy stopień kwasowości poprawki 0,6, natomiast 0,8 dało nam wartość < 50. Liczba krioskopowa obliczona według J. Krenna $(2,4 + (s—10) \cdot 0,6)$ dała znów liczbę zbliżoną do pierwszej.

Ponieważ poprzednio mieliśmy za mało własnego materiału doświadczalnego, inni zaś autorowie opierali swoje wnioski niekiedy na wynikach zaledwie kilku doświadczeń, dlatego obecne badania miały nam wyświetlić wahania różnic $\Delta \cdot 10^2$, obliczonych ze zredukowanej liczby krioskopowej mleka ukwaszanego i liczby krioskopowej wyjściowego mleka słodkiego.

Przy oznaczaniu krioskopii mleka ukwaszonego słupek rtęci bardzo wolno opada, względnie podnosi się tym wolniej, im kwaśniejsze (gęstsze) jest mleko. Aby skrócić czas opadania rtęci, wstawia się probówkę z mlekiem, poprzednio już oziębionym do $\pm 0^0$ do kąpieli chłodzącej o $-3,5^0$ do -4^0 na mniej więcej 3 minuty, tj. na czas potrzebny do oznaczenia krioskopii poprzedniego mleka. Wtedy słupek rtęci nie będzie jeszcze w pobliżu punktu zamarzania wody, lecz wyżej. Przy wkładaniu termometru do mleka w ten sposób przygotowanego rtęć mało się podnosi. Przy mleku wogóle, a kwaśnym w szczególności, konieczne jest dwukrotne oznaczenie krioskopii ze względu na bardzo nieregularne i powolne zmiany położenia słupka rtęci. Jedno oznaczenie temperatury krzepnięcia trwało około 5 min. Różnica między dwoma oznaczeniami jednego i tego samego mleka wynosiła najwyżej $0,003^0$.

Dla porównania współczynników, służących do redukcji $\Delta \cdot 10^2$ mleka kwaśnego do słodkiego, stosowaliśmy na każdy stopień kwasowości powyżej 7^0 S.H. współczynniki J. Pritzkera, W. Plückera i Ad. Steinrucka, J. Krenna, podany w szwajcarskim podręczniku do badań żywności[63]), oraz H. Cieplińskiej i Z. Leyko. Na każdy stopień poniżej 7^0 S.H. używaliśmy współczynnik W. Plückera i Ad. Steinrucka. Liczba krioskopowa wyjściowego mleka słodkiego, otrzymana przez ten współczynnik (0,6) służyła nam do

obliczania różnicy, zachodzącej między tą a zredukowaną przy pomocy odnośnych współczynników liczbą krioskopową mleka ukwaszonego.

Do ukwaszania używaliśmy zwykłego mleka konsumcyjnego, które ze względu na swój skład i własności uznaliśmy za normalne. Staraliśmy się jak najbardziej zbliżyć do warunków naturalnych, gdyż do naszych badań otrzymujemy przeważnie mleko ukwaszone bez specjalnych zabiegów, np. szczepienia czystymi kulturami bakterji kwasu mlekowego, lecz zwykłe produkty samorzutnej fermentacji w temperaturze pokojowej. Poza tym poddawaliśmy badaniu próby ukwaszanego przez nas mleka rynkowego, które jako słodkie uznaliśmy za rozwodnione lub neutralizowane.

Dla przekonania się jaki wpływ na liczbę krioskopową wywiera początkowa jakość mleka, dodatek kultur bakteryjnych o czystym typie fermentacji kwasu mlekowego i temperatura stosowana w czasie jego ukwaszania postaraliśmy się o dobre mleko oborowe świeże, otrzymane już w kilka godzin po udoju. Mleko to było następnie zaszczepione w ilości 0,05 ml na 100 ml mleka czystymi kulturami bakterii z grupy paciorkowców kwasu mlekowego jak *streptococcus cremoris*, *lactis* i *diacetilactis*[64]), których cechy morfologiczne i biochemiczne podał S. O r l a-J e n s e n[65]), zastosowane zaś przez nas szczepy zostały opracowane, szczególnie szczep *streptococcus diacetilactis* przez T. M a t u s z e w s k i e g o, E. P i j a n o w s k i e g o i J. S u p i ń s k ą[66]).

W końcu mleko oborowe zostało rozcieńczone wodą destylowaną w stosunku 5%, 10%, 15% i poddane samorzutnej fermentacji w temperaturze pokojowej i w cieplarce o 26—27°.

Przy każdym doświadczeniu liczba krioskopowa mleka wyjściowego była znana, również skład i własności jego musiały odpowiadać w zupełności produktowi normalnemu.

Pierwsze wstępne badania wspólnie z St. O k u s z k o nad krioskopią mleka ukwaszonego (mleko oborowe, ale o cechach produktu alkalicznego b. trudno ukwaszające się) dały przy zastosowaniu współczynników dotychczas używanych zredukowaną $\Delta \cdot 10^2$, odchylającą się od krioskopii mleka słodkiego; przy współczynniku 0,8 różnica wypadła bardzo znaczna bo—7,6, przy 0,6 była—2,7, a przy 2,4+(s—10)·0,6 była—3,3, wszystkie otrzymane różnice były ujemne i wskazywały na rozcieńczenie wodą od 5—12,7%, gdy tymczasem mleko wyjściowe posiadało najzupełniej normalną $\Delta \cdot 10^2 = 54{,}9$. Przeciwnie znów zachowało się mleko, którego badania są zestawione w tablicy 1.

Dwie próby mleka były przygotowane przez mleczarnię na produkt o swoistej fer-

TABLICA 1*).

Mleko wysokopasteryzowane o ciężarze właściwym 1,0330. Temperatura ukwaszenia 18—20°.

Mleko: przed lub po ukwaszeniu	Tłuszcz %	Sucha masa		Refrakcja	Liczba T. L.	Kwasowość S.H.°	*L. kr.*	*L. kr.* powyżej i poniżej 7° S.H. przeliczone do 7° S.H. przy użyciu na każdy stopień S.H. współczynników					Różnice *l. kr.* mleka wyjściowego i przeliczonych *l. kr.* mleka ukwaszonego przy użyciu na każdy stopień kwasowości powyżej 7° S.H. współczynników				
		Całkowita %	Beztłuszczowa %					*Pr.*	*Pl.*	*Kr.* >12° S.H.	*p.Sz.* >10° S.H.	*C.-L.* >10° S.H.	*Pr.*	*Pl.*	*Kr.* >12° S.H.	*p.Sz.* >10° S.H.	*C.-L.* >10° S.H.
Nr. 1																	
przed . .	3.5	12,7	9,2	38,3	— 2.3	10,8	57,4	54,4	55,1	—	54,5	53,3	—	—	—	−0,6	−1,8
po . .				38,3		15,6	63,2	56,3	58,0	57,4	57,4	56,2	+1,9	+2,9	+2,3	+2,3	+1,1
,, . .				38,8		38,5	77,3	52,1	58,4	57,8	57,8	56,6	−2,1	+3,3	+2,7	+2,7	+1,5
,, . .				39,1		39,5	78,9	52,9	59,4	58,8	58,8	57,6	−1,5	+4,3	+3,7	+3,7	+2,5
Nr. 2																	
przed . .	3,8	13,1	9,3	38,5	— 0.8	10,0	59,0	56,6	57,2								
po . .				38,6		13,6	62,5	57,2	58,5	57,9	57,9	56,7	+0,6	+1,3	+0,7	+0,7	−0,5
,, . .				38,7		40,3	79,2	52,6	59,2	58,6	58,6	57,4	−4,0	+2,0	+1,4	+1,4	+0,2
,, . .				39,0		41,0	80,9	53,7	60,5	59,9	59,9	58,7	−2,9	+3,3	+2,7	+2,7	+1,5

*) Skróty w tablicach oznaczają:

Pr. = J. Pritzker, współczynnik 0,8.
Pl. = W. Plücker, Ad. Steinruck, współcz. 0,6.
Kr. = J. Krenn współcz. 2,4 + (S — 10) . 0,6.
p. Sz. = Szwajcarski podręcznik do badań żywności 1937, współcz. (S — 7) . 0,8 — (S — 10) . 0.2.
C.-L. = H. Cieplińska, Z. Leyko, współcz. 3,6 + (S — 10) . 0,6.
L. kr. = $\Delta \cdot 10^2$ przy K = 1,90.
Liczba T. L. = liczba Tillmanns-Luckenbacha.

mentacji kwasu mlekowego przez dodanie do uprzednio wyjałowionego czystych kultur bakterji fermentacji kwasu mlekowego.[67]) Już w toku badania było ono podkwaszone (10° S.H.), liczbę krioskopową mleka wyjściowego obliczono przy pomocy współczynnika 0,6. Mleko, użyte na ten produkt, musiało być ogrzewane powyżej 80°, gdyż już reakcji na obecność peroksydazy nie dawało. Mleko nr 1 posiadało $\Delta \cdot 10^2 = 55{,}1$, a zatem zupełnie normalną, mleko nr 2 miało $\Delta \cdot 10^2 = 57{,}2$ nieco za wysoką. Mleko nr 1 i 2 jak na zbiorowe miało za wysoką liczbę Tillmansa-Luckenbacha, szczególnie nr 1 (liczba T.L. = —2,3); obie liczby były ze znakiem ujemnym, co wskazywałoby według naszych poprzednich badań[54]), że było sterylizowane.

Po przeprowadzonej redukcji liczby krioskopowej przez współczynnik 0,8 otrzymaliśmy różnice liczb krioskopowych mleka wyjściowego i kwaśnego przeważnie ujemne, dochodzące w mleku nr 2 do —4, co odpowiada dodatkowi 7% wody. Najniższe różnice przeważnie dodatnie otrzymano przy zastosowaniu współczynnika autorów (3,6 + (s—10) · 0,6), przy czym różnica + 2,5 (mleko nr 1) wskazywała znów na neutralizację mleka. Przyjmując bowiem za podstawę do przeliczeń badania K. Jeschki[28]), że wzrost liczby krioskopowej o 0,8 odpowiada ilości sody, potrzebnej do neutralizacji 1° S.H., wynikałoby z tego, iż w mleku nr 1 z liczbą kriosk., podniesioną o 2,5 zneutralizowano 3° S.H., czego w mleku wyjściowym nie stwierdziliśmy. Współczynnik 0,8 daje nam tu za niskie liczby krioskopowe, współczynnik 0,6 za wysokie, inne pośrednie, najniższe odchylenia od mleka wyjściowego otrzymano stosując współczynnik autorów.

Bardziej jednostajne wyniki, zestawione w tablicy 2, otrzymano przy ukwaszaniu 125 prób zwykłego mleka surowego o składzie i własnościach normalnych.

Ponieważ w mleku oznaczamy zwykle i refrakcję serwatki, która w zbiorowym waha się w dość ciasnych granicach i doskonale uzupełnia fizyko-chemiczne badania, dlatego uwzględniliśmy to oznaczenie. Optyczne pomiary serwatki mogliśmy jednak wykonać tylko w mleku o kwasowości do 20° S.H., gdyż powyżej niej serwatka mimo kilkakrotnego sączenia była mętna i nie dawała dostatecznie ostrych pomiarów. Wprawdzie P. Jax[68]) ulepszył otrzymywanie klarownej serwatki, zdatnej do badań optycznych, jednak zmuszeni byliśmy dla ciągłości badań użyć serwatkę, przygotowaną według metody E. Ackermanna.

Z naszych oznaczeń refraktometrycznych wynika, że w mleku ukwaszonym do 20° S.H. liczba refrakcyjna serwatki wzrosła średnio o 0,4° refr., które nie mogą nam maskować rozwodnienia, względnie utrudniać odróżnianie mleka normalnego od nienormalnego. Nawet w razie całkowitego skwaśnienia mleka wzrost refrakcji serwatki podnosi się według J. Drosta[56]) o 1,2° refr., co nie ujawniłoby dodatku ok. 5% wody.

Zestawienie wyników w tablicy 2 przedstawia między innymi średnie z różnic liczb krioskopowych mleka wyjściowego i przeliczonych liczb krioskopowych mleka ukwa-

TABLICA 2.

Temperatura ukwaszenia 18—20°.

Średnia z X prób.	Przed lub po ukwaszeniu	Ciężar właściwy	Tłuszcz %	Sucha masa: Całkowita %	Sucha masa: Beztłuszczowa %	Refrakcja	Liczba T.-L.	Kwasowość S.H.°	L. kr.	L. kr. powyżej i poniżej 7° S.H. przeliczone do 7° S.H. przy użyciu na każdy stopień S.H. współczynników: Pr.	Pl.	Kr. >12° S.H.	p. Sz. >10° S.H.	C.-L. >30° S.H.	Średnie z różnic l. kr. mleka wyjściowego i przeliczonych l. kr. mleka ukwaszonego przy użyciu na każdy stopień kwasowości powyżej 7° S.H. współczynników: Pr.	Pl.	Kr. >12° S.H.	p. Sz. >10° S.H.	C.-L. >30° S.H.	Średnie z różnic liczb refraktometrycznych mleka wyjściowego i ukwaszonego	Stopień ukwaszenia S.H.°
18	przed	1,0321	3,4	12,4	9,0	38,3	+0,3	6,9	55,0	55,1	55,1	—	—	—							
	po					38,6	+0,4	9,3	56,3	54,5	54,9	—	—	—	—0,6	—0,2	—	—	—	0,3	do 10,0
9	przed	1,0317	3,4	12,3	8,9	38,4	+0,2	6,9	55,3	55,3	55,3	—	—	—							
	po					38,8	+0,8	11,0	58,7	55,3	56,3	—	55,6	—	0	+1,0	—	+0,3	—	0,4	10,1—12,0
13	przed	1,0316	3,2	12,0	8,8	38,4	+0,1	6,6	55,1	55,8	55,7	—	—	—							
	po					38,8	+1,4	13,5	60,1	54,5	56,3	55,6	55,6	—	—1,3	+0,6	—0,1	—0,1	—	0,4	12,1—15,0
11	przed	1,0324	3,5	12,6	9,1	38,0	+0,1	6,9	55,4	55,5	55,5	—	—	—							
	po					38,4	—	17,2	62,3	54,2	56,2	55,6	55,6	—	—1,3	+0,7	+0,1	+0,1	—	0,4	15,1—20,0
19	przed	1,0313	3,3	12,0	8,7	38,3	+0,3	6,7	55,7	55,9	55,9	—	—	—							
	po					—	—	22,9	65,8	53,1	56,3	55,7	55,7	—	—2,7	+0,4	—0,2	—0,2	—	—	20,1—25,0
32	przed	1,0315	3,5	12,3	8,8	38,2	+0,1	6,6	55,7	56,0	55,9	—	—	—							
	po					—	—	27,5	68,4	52,3	56,3	55,7	55,7	—	—3,7	+0,4	—0,2	—0,2	—	—	25,1—30,0
17	przed	1,0318	3,4	12,3	8,9	38,1	—0,1	6,9	55,4	55,5	55,5	—	—	—							
	po					—	—	32,4	73,0	52,1	57,8	57,2	57,2	56,0	—3,4	+2,3	+1,7	+1,7	+0,5	—	30,1—35,0
6	przed	1,0328	3,4	12,5	9,1	38,1	+0,2	7,3	55,6	55,4	55,4	—	—	—							
	po					—	—	36,3	74,8	51,2	57,2	56,6	56,6	55,4	—4,2	+1,8	+1,2	+1,2	0	—	35,1—40,0

TABLICA 3.

Średnia z X prób.	Przed lub po ukwaszeniu	Ciężar właściwy	Tłuszcz %	Sucha masa		Refrakcja	Liczba T.-L.	Kwasowość S.H.°	*L. kr.*	*L. kr.* powyżej i poniżej 7°S.H. przeliczone do 7° przy użyciu na każdy stopień S.H. współczynników:					Średnie z różnic *l. kr.* mleka wyjściowego i przeliczonych *l. kr.* mleka ukwaszonego przy użyciu na każdy stopień powyżej 7°S.H. współczynników:					Stopień ukwaszenia S.H.°
				Całkowita %	Beztłuszczowa %					*Pr.*	*Pl.*	*Kr.* >12° S.H.	*p. Sz.* >10° S.H.	*C.-L.* >10° S.H.	*Pr.*	*Pl.*	*Kr.* >12° S.H.	*p. Sz.* >10° S.H.	*C.-L.* >10° S.H.	
								Rozwodnione												
3	przed	1,0303	2,7	11,1	8,4	36,4	+0,6	6,2	49,9	50,5	50,4									
	po							7,2	50,9	50,7	50,8	—	—	—	+0,2	+0,4	—	—	—	do 10°S.H.
3	przed	1,0299	2,7	11,0	8,3	36,1	+0,8	6,7	49,6	49,8	49,8	—	—	—						
	po							22,0	60,4	48,4	51,4	50,8	50,8	49,6	—1,4	+1,6	+1,0	+1,0	—0,2	20,1—25,0
4	przed	1,0294	2,9	11,1	8,2	35,9	+0,2	6,2	49,2	49,8	49,7									
	po							28,5	62,2	45,0	49,3	48,7	48,7	47,5	—4,8	—0,4	—1,0	—1,0	—2,2	25,1—30,0
6	przed	1,0300	3,0	11,3	8,3	36,3	—0,1	8,8	51,1	49,7	50,0									
	po							31,9	65,7	45,8	50,8	50,2	50,2	49,0	—3,9	+0,8	+0,2	+0,2	—1,0	30,1—35,0
1	przed	1,0290	3,1	11,1	8,0	36,0	—0,9	8,6	48,8	47,5	47,8									
	po							38,2	69,3	44,3	50,6	50,0	50.0	48,8	—3,2	+2,8	+2,2	+2,2	+1,0	35,1—40,0
								Neutralizowane												
1	przed	1,0310	3,1	11,7	8,6	37,6	+10,8	6,3	61,5	62,1	61,9									
	po							27,8	76,2	59,6	63,7	63,1	63,1	61,9	—2,5	+1,8	+1,2	+1,2	0,0	25,1—30,0
7	przed	1,0319	2,9	11,7	8,8	38,1	+5,8	5,9	60,0	60,9	60,7									
	po							31,7	77,5	57,7	62,7	62,1	62,1	60,9	—3,2	+2,0	+1,4	+1,4	+0,2	30,1—35,0
2	przed	1,0315	3,2	11,9	8,7	37,9	+2,5	7,1	58,0	57,9	57,9									
	po							37,1	77,1	53,0	59,0	58,4	58,4	57,2	—4,9	+1,1	+0,5	+0,5	—0,7	35,1—40,0

szonego przy użyciu na każdy stopień powyżej 7° S.H. różnych współczynników.

Najniższe wartości $\Delta \cdot 10^2$ otrzymaliśmy jak i poprzednio przy współczynniku 0,8, przy czym średnie z różnic liczb kriosk. były zawsze ujemne i wzrastały z postępem kwaśnienia mleka. Różnica w jednym wypadku osiągnęła wartość —9,1, co odpowiadałoby rozcieńczeniu wodą ok. 15%. Mniejsze od poprzednich średnie różnice z liczb krioskopowych występowały przy współczynniku 0,6, chociaż i te wzrastały przy kwaśnieniu powyżej 30° S.H. Średnie różnice liczb krioskopowych mleka w granicach kwasowości od 7—30° S.H. przeważnie były mniejsze od 1, a zatem przy ocenie jakości mleka można nie brać ich pod uwagę. Najwyższa różnica poszczególnych prób była dodatnia i wynosiła +6,3. Współczynnik Krenna i szwajcarski dają ogólnie jednakowe różnice >12° S.H., które są jeszcze niższe od poprzednich; wahają się w granicach błędu doświadczalnego przyjętego przy metodzie krioskopowej mleka. Powyżej kwasowości 30° S.H. różnice te są dodatnie, wartość ich wzrasta i jest wyższa od 1; najwyższa różnica w poszczególnych próbach była dodatnia +5,7.

Współczynnik 3,6 + (s—10)·0,6 dawał nam dobre wyniki, ale dopiero przy kwasowości powyżej 30° S.H.; otrzymane średnie różnice były najniższe w porównaniu z poprzednio stosowanymi współczynnikami. Najwyższa różnica poszczególnych prób była ujemna i wynosiła —5,8.

Przy kwasowości mleka od 30,1—35° S.H. średnie z różnic liczb krioskopowych, otrzymanych przy użyciu współczynnika 0,6, 2,4 + (s—10)·0,6 i (s—7)·0,8—(s—10)·0,2, nagle wzrosły, żeby przy kwasowości od 35,1—40° S.H. znów opaść, przy współczynniku 3,6 + (s—10)·0,6 nawet do 0.

W tablicy 3 mamy dwa zestawienia: pierwsze przedstawia nam wyniki badań ukwaszania w temperaturze pokojowej mleka rynkowego, uznanego za rozwodnione, drugie neutralizowanego.

Przy redukcji liczb krioskopowych ukwaszanego mleka rozwodnionego oraz neutralizowanego współczynnik 0,8 dawał przeważnie średnie z różnic liczb kriosk. ujemne i najwyższe; stosunkowo najniższe średnie otrzymano przy użyciu współczynnika 3,6 + (s—10)·0,6.

Dotychczasowe nasze badania ograniczały się tylko do prób mleka rynkowego niewiadomego pochodzenia. Interesowało nas jednak, jak się zachowa liczba krioskopowa dobrego mleka oborowego. W tym celu poddaliśmy ukwaszaniu mleko nr 1 i nr 2, którego skład i własności przedstawia tablica 4.

TABLICA 4.

Krów 10, rasy nizinnej w różnym okresie laktacji

	Ciężar wł.	% Tłuszcz	Sucha masa		Refrakcja	Liczba T. L.	Kwasowość S.H.°	Krioskopia $\Delta \cdot 10^2$ K= =1,90
			% całkowita	% beztłuszczowa				
Mleko Nr 1	1,0330	3,1	12,2	9,1	38,7	+0,7	6,7	54,9
Mleko Nr 2	1,0335	3,0	12,0	9,0	38,1	0	6,9	56,3

TABLICA 5.

Temperatura ukwaszenia 16 — 18°.

		Dzień			
		1-szy	2-gi	3-ci	4-ty
Mleko 1	***S. H.°***	6,7	6,9	23,3	31,8
	L. kr.	54,7	55,4	65,6	70,4
	Pr.	54,9	55,5	52,6	50,6
	Pl.	54,9	55,5	55,8	55,5
	Kr.	—	—	55,2	54,9
	p. Sz.	—	—	55,2	54,9
	C.-L.	—	—	—	53,7
Mleko 1 streptococcus cremoris	***S. H.°***	6,7	16,1	31,5	33,6
	L. kr.	54,7	60,2	69,5	71,1
	Pr.	54,9	52,9	49,9	49,8
	Pl.	54,9	54,7	54,8	55,1
	Kr.	—	54,1	54,2	54,5
	p. Sz.	—	54,1	54,2	54,5
	C.-L.	—	—	53,0	53,3
Mleko 1 streptococcus lactis	***S. H.°***	6,7	15,0	31,0	34,4
	L. kr.	54,7	60,2	70,0	71,7
	Pr.	54,9	53,8	50,8	49,8
	Pl.	54,9	55,4	55,6	55,3
	Kr.	—	54,8	55,0	54,7
	p. Sz.	—	54,8	55,0	54,7
	C.-L.	—	—	53,8	53,5
Mleko 1 streptococcus diacetilactis	***S. H.°***	6,7	15,6	29,6	30,4
	L. kr.	54,7	60,8	68,6	69,7
	Pr.	54,9	53,9	50,5	51,0
	Pl.	54,9	55,0	55,0	55,7
	Kr.	—	54,4	54,4	55,1
	p. Sz.	—	54,4	54,4	55,1
	C.-L.	—	—	—	53,9

		Dzień				
		1-szy	2-gi	3-ci	4-ty	5-ty
Mleko 2	***S. H.°***	6,9	19,4	20,8	32,5	34,6
	L. kr.	56,2	63,7	65,6	72,3	73,9
	Pr.	56,3	53,8	54,6	51,9	51,8
	Pl.	56,3	56,3	56,1	57,0	57,3
	Kr.	—	55,7	56,7	56,4	56,7
	p. Sz.	—	55,7	56,7	56,4	56,7
	C.-L.	—	—	—	55,2	55,5
Mleko 2 streptococcus cremoris	***S. H.°***	6,9	20,6	26,0	30,9	36,2
	L. kr.	56,2	64,8	68,6	71,4	75,0
	Pr.	56,3	53,9	53,4	52,3	51,6
	Pl.	56,3	56,6	57,2	57,1	57,5
	Kr.	—	56,0	56,6	56,5	56,9
	p. Sz.	—	56,0	56,6	56,5	56,9
	C.-L.	—	—	—	55,3	55,7
Mleko 2 streptococcus lactis	***S. H.°***	6,9	22,0	25,2	30,0	34,4
	L. kr.	56,2	65,7	67,8	70,9	73,8
	Pr.	56,3	53,7	53,2	52,5	51,9
	Pl.	56,3	56,7	56,9	57,1	57,4
	Kr.	—	56,1	56,3	56,5	56,8
	p. Sz.	—	56,1	56,3	56,5	56,8
	C.-L.	—	—	—	—	55,6
Mleko 2 streptococcus diacetilactis	***S. H.°***	6,9	21,0	24,6	30,8	33,8
	L. kr.	56,2	65,5	67,7	71,5	73,2
	Pr.	56,3	54,3	53,6	52,5	51,8
	Pl.	56,3	57,1	57,1	57,2	57,1
	Kr.	—	56,5	56,5	56,6	56,5
	p. Sz.	—	56,5	56,5	56,6	56,5
	C.-L.	—	—	—	55,4	55,3

Jaki zaś wpływ wywiera na liczby krioskopowe sama temperatura kwaszenia mleka oraz równoczesne zaszczepienie go kulturami bakterii o czystym typie fermentacji kwasu mlekowego przedstawiają nam tablice 5, 6 i 7.

Tablica 5 zawiera zestawienie liczb krioskopowych mleka ukwaszonego nr 1 i 2 w 16 do 18°, oraz zaszczepionego czystymi kulturami: *streptococcus cremoris, lactis i diacetilactis*.

Zastosowanie współczynnika 0,8 do redukcji liczb krioskopowych mleka ukwaszonego nr 1 i nr 2 bez kultur jak i z kulturami dało liczby krioskopowe odchylające się znacznie od liczb kriosk. mleka wyjściowego słodkiego. W mleku nr 1 różnica liczb kriosk. mleka wyjściowego i przeliczonych liczb kriosk. mleka samorzutnie ukwaszonego ze współczynnikiem 0,8 wynosiła —4,3, w zaszczepionym bakteriami *strept. cremoris* —5,1, *lactis* —5,1, *diacetilactis* —3,9; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wynosiła na czwarty dzień —4,4, w zaszczepionym *strept. cremoris* —4,0, *lactis* —3,8, *diacetilactis* —3,8.

Przy użyciu współczynnika 0,6 różnica liczb krioskopowych w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszonym równała się na czwarty dzień +0,6, w zaszczepionym *strept. cremoris* +0,2, *lactis* +0,4, *diacetilactis* +0,8; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wynosiła na 4.dzień +0,7, w zaszczepionym *strept. cremoris* +0,8, *lactis* +0,8, *diacetilactis* +0,9.

Współczynniki Krenna i szwajcarski dawały w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszanym różnicę równą 0, w zaszczepionym *strept. cremoris* —0,4, *lactis* —0,2, *diacetilactis* +0,2; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wynosiła +0,1, w zaszczepionym *strept. cremoris* +0,2, *lactis* +0,2, *diacetilactis* +0,3.

Przy użyciu współczynnika autorów różnica liczb krioskopowych w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszonym wynosiła —1,2, w zaszczepionym *strept. cremoris* —1,6, *lactis* —1,4, *diacetilactis* —1,0; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica równała się na czwarty dzień —1,1, w zaszczepionym *strept. cremoris* —1,0, *diacetilactis* —0,9.

Tablica 6 przedstawia liczby kriosk. mleka nr 1 i nr 2 ukwaszanego w temperaturze od 26—27° oraz zaszczepionego czystymi kulturami bakterii fermentacji kwasu mlekowego.

W mleku nr 1 różnica liczb krioskopowych mleka wyjściowego i przeliczonych liczb krioskopowych z współczynnikiem 0,8 wynosiła w mleku samorzutnie ukwaszonym na czwarty dzień —5,3, w zaszczepionym *strept. cremoris* —4,5, *lactis* —5,1, *diacetilactis*

TABLICA 6.

Temperatura ukwaszenia 26 — 27°.

		Dzień 1-szy	2-gi	3-ci	4-ty
Mleko 1	***S. H.°***	6,7	27,5	35,3	34,6
	L. kr.	54,7	67,2	71,6	71,7
	Pr.	54,9	50,8	49,0	49,6
	Pl.	54,9	54,9	54,6	55,1
	Kr.	—	54,3	54,0	54,5
	p. Sz.	—	54,3	54,0	54,5
	C.-L.	—	—	52,8	53,3
Mleko 1 streptococcus cremoris	***S. H.°***	6,7	31,5	—	—
	L. kr.	54,7	70,0	—	—
	Pr.	54,9	50,4	—	—
	Pl.	54,9	55,3	—	—
	Kr.	—	54,7	—	—
	p. Sz.	—	54,7	—	—
	C.-L.	—	53,5	—	—
Mleko 1 streptococcus lactis	***S. H.°***	6,7	29,4	—	—
	L. kr.	54,7	67,7	—	—
	Pr.	54,9	49,8	—	—
	Pl.	54,9	54,3	—	—
	Kr.	—	53,7	—	—
	p. Sz.	—	53,7	—	—
	C.-L.	—	—	—	—
Mleko 1 streptococcus diacetilactis	***S. H.°***	6,7	30,0	—	—
	L. kr.	54,7	68,6	—	—
	Pr.	54,9	50,2	—	—
	Pl.	54,9	54,8	—	—
	Kr.	—	54,2	—	—
	p. Sz.	—	54,2	—	—
	C.-L.	—	—	—	—

		Dzień 1-szy	2-gi	3-ci	4-ty	5-ty	6-ty
Mleko 2	***S. H.°***	6,9	14,0	30,0	29,2	36,3	37,8
	L. kr.	56,2	60,7	70,4	70,4	74,8	75,6
	Pr.	56,3	55,1	52,0	52,6	51,4	51,0
	Pl.	56,3	56,5	56,6	57,1	57,2	57,1
	Kr.	—	55,9	56,0	56,5	56,6	56,5
	p. Sz.	—	55,9	56,0	56,5	56,6	56,5
	C.-L.	—	—	—	55,3	55,4	55,3
Mleko 2 streptococcus cremoris	***S. H.°***	6,9	20,0	28,8	31,0	35,7	36,2
	L. kr.	56,2	64,6	69,9	71,6	74,4	74,5
	Pr.	56,3	54,2	52,5	52,4	51,4	51,1
	Pl.	56,3	56,8	56,8	57,2	57,2	57,0
	Kr.	—	56,2	56,2	56,6	56,6	56,4
	p. Sz.	—	56,2	56,2	56,6	56,6	56,4
	C.-L.	—	—	—	55,4	55,4	55,2
Mleko 2 streptococcus lactis	***S. H.°***	6,9	17,6	31,2	31,8	35,1	36,7
	L. kr.	56,2	62,7	70,9	71,1	73,9	75,1
	Pr.	56,3	54,2	51,5	51,3	51,4	51,3
	Pl.	56,3	56,1	56,4	56,2	57,0	57,3
	Kr.	—	55,7	55,8	55,6	56,4	56,7
	p. Sz.	—	55,7	55,8	55,6	56,4	56,7
	C.-L.	—	—	54,6	54,4	55,2	55,5
Mleko 2 streptococcus diacetilactis	***S. H.°***	6,9	21,0	32,8	33,8	38,8	40,0
	L. kr.	56,2	64,9	72,8	73,4	76,4	77,1
	Pr.	56,3	53,7	52,2	52,0	51,0	50,7
	Pl.	56,3	56,5	57,3	57,3	57,3	57,3
	Kr.	—	55,9	56,7	56,7	56,7	56,7
	p. Sz.	—	55,9	56,7	56,7	56,7	56,7
	C.-L.	—	—	55,5	55,5	55,5	55,5

—4,7; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wynosiła na czwarty dzień —3,7, zaszczepionym *strept. cremoris* —3,9, *lactis* —5,0, *diacetilactis* —4,3.

Współczynnik 0,6 dawał różnice liczb kriosk. w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszonym +0,2, zaszczepionym *strept. cremoris* +0,4, *lactis* —0,6, *diacetilactis* +0,7; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wynosiła na czwarty dzień +0,8, w zaszczepionym *strept. cremoris* +0,9, *lactis* —0,1, *diacetilactis* +1,0.

Współczynniki Krenna i szwajcarski dawały różnicę w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszonym —0,4, w zaszczepionym *strept. cremoris* —0,2, *lactis* —1,2, *diacetilactis* +0,1; w mleku nr 2 samorzutnie ukwaszonym różnica wyniosła na czwarty dzień +0,2, w zaszczepionym *strept. cremoris* +0,3, *lactis* +0,3, *diacetilactis* +0,4.

Współczynnik autorów dawał różnicę w mleku nr 1 samorzutnie ukwaszonym —1,6, w zaszczepionym *strept. cremoris* —1,4; w mleku nr 2 zaszczepionym *strept. cremoris* różnica liczb kriosk. wyniosła na czwarty dzień —0,9, *strept. lactis* —1,9, *diacetilactis* —0,8.

Tablica 7 przedstawia nam liczby krioskopowe mleka nr 2 ukwaszanego w niskiej temperaturze, a mianowicie +8° oraz zaszczepionego czystymi kulturami bakterii.

TABLICA 7.

Temperatura ukwaszenia +8°

		Dzień 1-szy	2-gi	3-ci	4-ty	5-ty	6-ty	8-my
Mleko 2	***S. H.°***	6,9	7,0	7,0	7,0	7,2	9,6	20,8
	L. kr.	56,2	56,7	57,0	56,5	56,7	56,7	63,0
	Pr.	56,3	—	—	—	56,5	54,6	52,0
	Pl.	56,3	—	—	—	56,6	55,1	54,7
	p. Sz.	—	—	—	—	—	—	54,1
	C.-L.	—	—	—	—	—	—	54,1
Mleko 2 streptococcus cremoris	***S. H.°***	6,9	7,0	7,4	8,7	12,7	18,0	25,8
	L. kr.	56,2	56,2	56,8	57,8	60,6	62,4	64,7
	Pr.	56,3	—	56,5	56,4	56,0	53,6	49,7
	Pl.	56,3	—	56,6	56,8	57,2	55,8	53,4
	p. Sz.	—	—	—	—	56,6	55,2	52,8
	C.-L.	—	—	—	—	56,6	55,2	52,8
Mleko 2 streptococcus lactis	***S. H.°***	6,9	6,6	7,7	11,1	16,7	21,8	26,2
	L. kr.	56,2	56,0	75,2	58,7	62,8	64,8	64,6
	Pr.	56,3	56,3	56,6	55,4	55,0	53,0	48,8
	Pl.	56,3	56,2	56,8	56,2	57,0	55,9	52,7
	p. Sz.	—	—	—	—	56,4	55,3	52,5
	C.-L.	—	—	—	55,6	56,4	55,3	52,5
Mleko 2 streptococcus diacetilactis	***S. H.°***	6,9	7,2	8,0	13,4	20,5	22,6	27,2
	L. kr.	56,2	56,3	57,1	61,4	64,8	65,2	65,2
	Pr.	56,3	56,1	56,3	56,3	54,0	52,7	49,0
	Pl.	56,3	56,2	56,5	57,6	56,7	54,6	53,1
	p. Sz.	—	—	—	57,0	56,1	55,2	52,5
	C.-L.	—	—	—	57,0	56,1	55,2	52,5

Inaczej zachowało się mleko w czasie przechowywania go w temperaturze +8°. Dostarczone nam mleko w 5—6 godzin z ran-

nego uboju zachowało aż do dnia piątego swoje własności fizyczne i chemiczne i było zupełnie świeże. Natomiast już szóstego dnia kwasowość wzrosła do 9,6° S.H., z równoczesnym jednak obniżeniem się zredukowanej liczby krioskopowej. Obniżka ta uwydatniła się nie tylko przy użyciu współczynnika 0,8, ale również 0,6, K r e n n a i szwajcarskiego. Ósmego dnia kwasowość osiągnęła dopiero 20,8° S.H., a zredukowane liczby kriosk. różniły się znacznie od tychże mleka słodkiego. Przy współczynniku 0,8 różnica liczb kriosk. wynosiła —4,3, przy 0,6 —1,6, przy K r e n n a i szwajcarskim —2,2.

Mleko szczepione czystymi kulturami bakterii fermentacji kwasu mlekowego zachowywało się co do liczb kriosk. analogicznie do poprzedniego doświadczenia z tą tylko różnicą, że już na czwarty dzień kwasowość jego zaczynała zbliżać się do punktu wytrzymałości mleka na gotowanie; piątego dnia osiągnęło ten punkt lub przekroczyło go, zaś zredukowane liczby kriosk. mleka ukwaszanego zaczęły się obniżać szóstego dnia w stosunku do liczby kriosk. mleka pierwotnego. Na ósmy dzień była bardzo duża obniżka liczby krioskopowej np. w mleku zaszczepionym *strept. cremoris* po zredukowaniu liczby kriosk. mleka ukwaszonego przez współczynnik 0,8 różnica wyniosła —6,6, w zaszczepionym *strept. lactis* —7,5, *diacetilactis* —7,3.

Przy zastosowaniu współczynnika 0,6 różnica liczb kriosk. w mleku zaszczepionym *strept. cremoris* równała się —2,9, *lactis* —3,6, *diacetilactis* —3,2.

Współczynniki K r e n n a i szwajcarski dały różnicę liczb kriosk. w mleku zaszczepionym *strept. cremoris* —3,5, *lactis* —3,8, *diacetilactis* —3,8. O ile w poprzednich tablicach (5, 6) mleko dobre ukwaszane w 16—18° i 26—27° samorzutnie lub przy pomocy czystych kultur bakterii dawało zredukowane liczby kriosk. do pewnego stopnia ustalone lub odchylające się nieznacznie od liczb kriosk. mleka wyjściowego, to w doświadczeniach zestawionych w tablicy 7 mamy odmienne wyniki już szóstego dnia.

Różnice liczb krioskopowych są wszystkie bardzo wysokie, gdyż przy współczynniku 0,8 dochodzą do —7,5, przy 0,6 do —3,6, przy współczynniku K r e n n a i szwajcarskim do —3,8. Podobne różnice spotykamy często w mleku rynkowym po jego ukwaszeniu, tutaj jednak mamy bez wyjątku liczby ze znakiem ujemnym, tam spotykaliśmy się częściej z różnicami ze znakiem dodatnim, szczególnie przy użyciu współczynnika 0,6, K r e n n a i szwajcarskiego. Jak się zachowuje przy samorzutnym ukwaszaniu w 18—20° i 26—27° dobre mleko oborowe, które sami rozwodniliśmy, przedstawia tablica 8.

T A B L I C A 8.

Mleko rozwodnione.

Ilość dodanej wody %		Temperatura 18—20° ukwaszenia				Tespera-tura 26—27° ukwaszenia	
		D z i e ń				Dzień	
		1-szy	2-gi	3-ci	4-ty	1-szy	2-gi
5	***S. H.°***	6,7	9,4	27,8	32,2	6,7	31,4
	L. kr.	53,1	54,6	66,1	69,5	53,1	69,4
	Pr.	53,4	52,7	49,5	49,3	53,4	49,8
	Pl.	53,3	53,2	53,7	54‘4	53,3	54,7
	Kr.	—	—	53,1	53,8	—	54,1
	p. Sz.	—	—	53,1	53,8	—	54,1
	C.-L.	—	—	51,9	52,5	—	52,9
10	***S. H.°***	6,2	6,4	21,6	29,8	6,2	27,4
	L. kr.	50,0	51,5	60,6	65,2	50,0	61,8
	Pr.	50,6	52,0	48,9	47,0	50,6	45,5
	Pl.	50,5	51,9	51,8	51,5	50,5	49,6
	Kr.	—	—	51,2	50,9	—	49,0
	p. Sz.	—	—	51,2	50,9	—	49,0
	C.-L.	—	—	50,0	49,7	—	47,8
15	***S. H.°***	5,6	5,9	20,4	—	—	—
	L. kr.	46,5	46,7	57,4	—	—	—
	Pr.	47,6	47,6	46,7	—	—	—
	Pl.	47,3	47,4	49,4	—	—	—
	Kr.	—	—	48,8	—	—	—
	p. Sz.	—	—	48,8	—	—	—
	C.-L.	—	—	47,6	—	—	—

Różnica liczby kriosk. mleka rozcieńczonego 5%-mi wody, ukwaszanego w 18—20°, przy zastosowaniu współczynnika 0,8 wynosiła na czwarty dzień — 4,1, przy użyciu współczynnika 0,6 +1,1, K r e n n a i szwajcarskiego +0,5, autorów —0,8; w mleku ukwaszonym w 26—27° różnica wynosiła ze współczynnikiem 0,8 —3,6, ze współczynnikiem 0,6 +1,4, K r e n n a i szwajcarskim +0,8, autorów —0,4.

Różnica zaś liczb kriosk. mleka rozcieńczonego 10%-mi wody, ukwaszanego w 18—20°, przy użyciu współczynnika 0,8 wynosiła na czwarty dzień —3,6, przy współczynniku 0,6 +1,0, ze współczynnikiem K r e n n a i szwajcarskim +0,4, autorów —0,8; w ukwaszonym zaś mleku w 26—27°C różnica liczb kriosk. równała się przy współczynniku 0,8 —5,1, ze współczynnikiem 0,6 —0,9, K r e n n a i szwajcarskim —1,5, autorów —2,7. Różnica zaś liczb krioskopowych mleka rozcieńczonego 15%-mi wody, ukwaszanego w 16—18°, wynosiła —0,9 przy zastosowaniu do redukcji współczynnika 0,8, współczynnika 0,6 +2,1, współczynnika K r e n n a i szwajcarskiego +1,5, współczynnika autorów +0,3.

S t r e s z c z e n i e.

Do redukcji liczby krioskopowej prób mleka ukwaszanego stosowano w celach porównawczych współczynniki: J. P r i t z k e r a 0,8, W. P l ü c k e r a i Ad.

Steinrucka 0,6, J. Krenna 2,4 + (S—10). 0,6, współczynnik przyjęty w Szwajcarii (S—7) . 0,8 — (S—10) . 0,2 oraz autorów 3,6 + (S—10).0,6.

Liczba krioskopowa mleka wyjściowego była zawsze znana, wartość jej doprowadzano do kwasowości 7°S.H. przez dodanie na każdy stopień kwasowości poniżej 7°S.H. poprawki 0,6 lub jej odjęcie powyżej. Liczba krioskopowa była sprowadzona do K=1,90.

W ukwaszonych przetworach mlecznych (tablica 1) przygotowanych w mleczarni z czystych kultur bakterji fermentacji kwasu mlekowego i mleka ogrzanego powyżej 80°, współczynnik 0,8 dawał za niskie liczby krioskopowe maks. różnica —4, współczynnik 0,6 za wysokie maks. różnica + 4,3, inne współczynniki dawały liczby pośrednie, najmniejsze odchylenie $\Delta.10^2$ od mleka wyjściowego otrzymano, stosując współczynnik 3,6 + (S — 10) . 0,6 maks. różnica + 2,5.

Srednie z różnic liczb krioskopowych mleka wyjściowego i przeliczonych liczb krioskopowych mleka rynkowego ukwaszanego do 30° S.H. w temp. 18—20° (tablica 2) były najniższe przy zastosowaniu współczynników J. Krenna i szwajcarskiego, nie przekraczały wartości 0,3. Nieco wyższe różnice otrzymaliśmy przy współczynniku 0,6, ale i te były przeważnie niższe od 1. Współczynnik J. Pritzkera w mleku ukwaszanym do 12°S.H. dawał rezultaty zgodne z innymi. W mleku rynkowym ukwaszanym powyżej 30°S.H. średnie z różnic liczb kriosk. wahały się w granicach od + 0,5 do—4,2, najzgodniejsze wyniki dla $\Delta . 10^2$ otrzymano stosując współczynnik autorów 3,6 + (S—10) . 0,6. Najwyższa różnica liczb kriosk. w poszczególnych próbach mleka wynosiła ze współczynnikiem 0,8 — 9,1, że współczynnikiem 0,6 + 6,3, ze współczynnikiem J. Krenna i szwajcarskim + 5,7, autorów — 5,8.

W próbach mleka rynkowego rozwodnionego oraz mleka neutralizowanego ukwaszanego w temp. 18 — 20° (tablica 3) współczynnik 0,8 dawał najniższe liczby kriosk., najbardziej zaś zbliżone do mleka wyjściowego otrzymano ze współczynnikiem autorów.

W próbach mleka oborowego ukwaszanych (tablica 5) w temp. 18—20° bez dodatku czystych kultur bakterji lub zaszczepionych czystymi kulturami *streptococcus cremoris*, *lactis i diacetilactis* różnice liczb kriosk. otrzymane na czwarty dzień ze współczynnikiem J. Krenna i szwajcarskim była najniższe i nie przekraczały 0,4, przy współczynniku 0,6 różnice były dodatnie i wyższe od poprzednich lecz jeszcze mniejsze od 1, współczynnik autorów dawał różnice ujemne i przeważnie wyższe od 1; najwyższe różnice ujemne dochodzące do —5,1, otrzymaliśmy przy współczynniku 0,8.

W próbach mleka oborowego (tablica 6) ukwaszanych w temp. 26 — 27° bez dodatku czystych kultur bakterji lub zaszczepionych czystymi kulturami *streptococcus cremoris, lactis i diacetilactis*, współczynniki J. Krenna i szwajcarski, W. Plückera — Ad. Steinrucka dawały różnice przeważnie mniejsze od 1, współczynnik zaś autorów różnice ujemne, wahające się od —0,8 do —1,6, najwyższą różnicę —5,3 otrzymano przy współczynniku 0,8.

Liczba kriosk. mleka oborowego (tablica 7) ukwaszanego samorzutnie w temp. +8° lub zaszczepionego czystymi kulturami bakterji fermentacji kwasu mlekowego *(strept. cremoris, lactis i diacetilactis)* zachowywała się inaczej aniżeli w temp. od 18—20° i od 26—27° (tablice 5 i 6); obniżała się ona stale szóstego dnia bez względu na stosowane współczynniki. W mleku oborowym samorzutnie ukwaszanym na szósty dzień przy kwasowości 20,8°S.H. różnice liczb kriosk. z dowolnymi współczynnikami były zawsze ujemne i wahały się od 1,2 do 4,3. W mleku zaś oborowym, zaszczepionym czystymi kulturami bakterji fermentacji kwasu mlekowego, ukwaszanym w temp. +8°, zredukowane jego liczby kriosk. już szóstego dnia również zaczynały się obniżać, aby ósmego dnia opaść najwięcej. Różnice liczb kriosk. są wszystkie bardzo wysokie, gdyż przy współczynniku 0,8 dochodzą do —7,5, przy 0,6 do —3,6, przy współczynniku Krenna i szwajcarskim do — 3,8.

W mleku oborowym rozcieńczonym 5%, 10% i 15% wody (tablica 8) ukwaszanym w 18 — 20°, różnice liczb kriosk. ze współczynnikiem Krenna, szwajcarskim i autorów były niższe od 1, w miarę zaś rozwodnienia ulegały przeważnie obniżeniu, natomiast w 26—27° różnice te wzrastały.

Ze współczynników, używanych w naszych badaniach do redukcji liczby kriosk. mleka ukwaszanego w temp. 18 — 20° i 26—27° samorzutnie lub zaszczepionego czystymi kulturami bakterji fermentacji kwasu mlekowego *(strept. cremoris, lactis i diacetilactis)* dawały największą zgodność z liczbą kriosk. mleka wyjściowego współczynniki J. Krenna i szwajcarski, następnie W. Plückera i Ad. Steinrucka, w pewnych razach autorów 3,6 + (S—10) . 0,6 . Najlepsze zaś rezultaty wogóle otrzymywano przy ukwaszaniu dobrego mleka oborowego.

PRZYPISY

1. Leyko Z. *O stałości składników mleka rozpuszczalnych w wodzie I.* Kosmos **49**, 1092, (1924).

2. Leyko Z. i Łobodziński T. *O składnikach mleka rozpuszczalnych w wodzie i ich stałości w porównaniu ze stałością suchej masy beztłuszczowej.* II. Pamiętnik P. I. N. G. W. w Puławach. T. **9**, 111, (1930).

3. Leyko Z. *Ueber die wasserlöslichen Bestandteile der Milch und deren Konstanz.* Intern. Milchwirtschaftskongress, Kopenhagen 1931, Sek. 2. str. 85.

4. Cornalba G. *Une constante chimique du lait comme criterium nouveau plus sûr et plus précis pour l'appreciation de la pureté du lait.* Rev. gén. lait, **7**, z. 2, 33, z. 3, 56, (1908).

5. Leyko Z. *Działalność kontrolna m. Warszawy w zakresie badania mleka.* Samorząd Miejski **13**, z. 10, (1933). Zdrowotność publiczna **2**, z. 2, str. 43.

6. Leyko. Z. *Mleko i jego przetwory w Warszawie.* Wiadomości Farmac. **62**, z. 36—39, (1935).

7. Ackermann E. *Mitteilung über den refraktometrischen Nachweis des Wasserzusatzes zur Milch.* Z. Untersuch. Nahr u. Genussm. **13**, 186, (1907).

8. Mai C. i Rothenfusser S. *Ueber den Nachweis von Wasserzusatz zur Milch auf refraktometrischem Wege.* Untersuch. Nahr. u. Genussm. **16**, 7, (1908).

9. Wiegner G. *Ueber das Brechungsvermögen u. das specifische Gewicht des Chlorkalciumserums der Milch.* Milchwirtschaft Zentr. **5**, 473, (1909); *Ueber die Abhängigkeit der Zusammensetzung d. Kuhmilch v. Dispersitätsgrade ihrer Einzelbestandteile,* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **27**, 425, (1914).

10. Porcher Ch. *Le lait au point de vue colloidal.* Le Lait. 1930.

11. Storch według W. Grimmer. *Lehrbuch der Chemie und Physiologie der Milch.* 1926, *Einfluss der Krankheiten.* str. 56.

12. Schnorf. C. *Physikalisch-chemische Untersuchungen physiologischer und pathologischer Kuhmilch.* Dysertacja. Zürich, 1904.

13. Monvoisin A. *La composition du lait des vaches tuberculeuses,* Compt. rend. **149**, 644, (1909); *L'acidité du lait des vaches tuberculeuses.* Compt. rend. **149**, 695, (1909).

14. Seel E. *Vergleichende Untersuchungen der Milch bei Euterentzündungen der Kühe.* Z. Untersuch. Nahr. Genussm. **21**, 129, (1911).

15. Amberger C. *Anormale Milch bei Euterentzündungen der Kühe.* Z. Untersuch. Nahr. u Genussm. **23**, 369, (1912); *Beitrage zur Beurteilung der Milch,* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **30**, 16 (1915).

16. Pritzker J. *Zur Kryoskopie und Refraktometrie der Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **34**, 69, (1917).

17. Fleischmann W. *Lehrbuch der Milchwirtschaft* 1932, VII, 433.

18. Nottbohm F. E. *Unterbrechung der Melkzeiten und Zusammensetzung der Milch.* Z. Untersuch. Lebensm, **53**, 342, (1927).

19. Krenn. J. *Ueber Milch euterkranker Kühe.* Z. Untersuch. Lebensm. **55**, 47, (1928).

20. Gronover. A. *Beiträge zur Milchuntersuchung.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **45**, 18, (1923); Gronover A. i Türk F. *Chemische u. physikalische Untersuchung von Stallprobenmilchen u. die Bewertung der Ergebnisse.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **49**, 187, (1925); *Beitrag zur Kryoskopie der Milch.* Z. Untersuch. Lebensm. **63**, 403, (1932).

21. Kern W. według M. I. N. Schuursma. *Untersuchungen über die Zuverlässigkeit der „Erythrozytenmethode" zum Nachweis eines Wasserzusatzes zu Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **5**, 39, (1928).

22. Schneck A. i Strack W. *Der Brechungsexponent des Chlorkalciumserums in der Milch einzelner Kühe, seine Schwankungen und deren Abhängigkeit.* Milchwirtschaft. Forsch. **9**, 427, (1930).

23. Ławrynowicz A. *Bakterie w mleku i ich kontrola.* Mleczarstwo, **2**, 3, (1928).

24. Ławrynowicz A. *Prątki gruźlicze w mleku.* Zdrowie Publ. z. 1—2 (1932).

25. Hryniewiczówna M., Ławrynowicz A., Wasilewska-Mironowiczowa E. *Prątki gruźlicze w mleku rynkowym.* Gruźlica, **6**, z. 4, (1931).

26. Hryniewiczówna M. i Ławrynowicz A. *Dalsze spostrzeżenia nad obecnością prątków gruźliczych w mleku rynkowem warszawskiem.* Gruźlica **8**, z. 4 (1933).

27. Gronover A. *Uebersicht über chemischen u. physikalischen Methoden zur Untersuchung von Milch u. ihre Bewertung bei der Beurteilung verfälschter Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **50**, 111, (1925).

28. Jeschki K. *Mitteilungen über Erfahrungen auf dem Gebiete der gebräuchlichsten physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden der Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **12**, 303, (1931).

29. Kometiani P. A. *Veränderungen einiger Milchbestandteile durch Erhitzen.* Milchwirtschaft. Forsch. **12**, 433, (1931).

30. Mai C. *Der Einfluss des Gefrierens auf die Zusammensetzung der Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **23**, 251, (1912).

31. Cvitl J. *Einfluss des Gefrierens auf einige Bestandteile und Eigenschaften der Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **12**, 409, (1931).

32. Tillmans J. i Luckenbach W. *Ein neues Verfahren zum Nachweis neutralisierter Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **50**, 103, (1925); *Die Unterscheidung von frischer u. neutralisierter Milch und die Ermittelung des Grades einer Neutralisation.* Milchwirtschaft. Forsch. **3**, 225, (1926).

33. Winter M. J. *Sur la température de congélation des liquides de l'organisme.* Bull. soc. Chim. (3) **13**, 1101, (1895).

34. Laan H. F. van der. *Das osmotische Gleichgewicht zwischen Blut, Milch, und der Galle.* Biochem. Z. **71**, 289, (1915).

35. Bolm Fr. *Bemerkungen zur Gefrierpunktsbestimmung in der Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **48**, 243, (1924).

36. Weinstein P. *Die Gefrierpunktsbestimmung der Milch.* Z. Untersuch. Lebensm. **55**, 590, (1928);— *Welcher molekulare Gefrierpunktswert des Wassers soll der Gefrierpunktsbestimmung der Milch zugrunde gelegt werden?* Z. Untersuch. Lebensm. **58**, 136, (1929); *Beitrag zur Technik der Gefrierpunktsbestimmung der Milch,* Z. Untersuch. Lebensm. **63**, 188, (1932).

37. Heiduschka A. i Kern A. *Ueber die Gefrierpunktsbestimmung von Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **10**, 165, (1930).

38. S t ü b e r O. *Beiträge zur Kenntnis des Gefrierpunktes der Milch und seiner Bestimmung.* Milchwirtschaft. Forsch. **15**, 22, (1933).
39. B a u e r R. *Ueber die Konstanz der Gefrierpunktsdepression der Milch im Verlauf einer Laktationsperiode.* Z. Untersuch. Lebensm. **65**, 42, (1933).
40. G a n g l J. *Die Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes von Milch.* Wiener Milchschaft. Ber. **2**, 21, (1934); — G a n g l J. i J e s c h k i K. *Ein Apparat für die Gefrierpunktsbestimmung der Milch bei Reihenuntersuchungen.* Z. Untersuch. Lebensm. **68**, 540, (1934).
41. S v o b o d a H. *Gefrierpunktserniedrigung und Chlorzuckerzahl der Milch der 5 in Kärnten gezogenen Rinderrassen.* Milchschaft. Forsch. **18**, 221, (1937).
42. B u c h a n a n J. H. i O. E. L o w m a n, *The freezing point of milk as a means of detecting adder water.* Rep. proc. Worlds' Dairy Congress 1928, 723.
43. D a v i e s W. L. *The chemistry of milk. Range of variation in the freezing point of milk.* 1936. 282.
44. M u r p h y M. Rep. proc. World's Dairy Congress 1928, 733.
45. R a a l t e A. v a n. *Der Gefrierpunkt von Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **8**, 118, (1929).
46. K r e n n J. *Die Gefrierpunktsbestimmung der Milch im Dienste der Milchkontrole.* Milchwirtschaft Forsch. **7**, 436, (1929).
47. N e n c k i L. i P o d c z a s k i T. *Zur Kryoskopie der Milch.* Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm. **6**, 1139, (1903).
48. K o l s k i W. *Handel mlekiem we Lwowie.* Wydawnictwo Tow Higienicznego, Lwów 1913.
49. R u e b e n b a u e r H. *Kontrola i analiza mleka w Polsce.* Wiadomości farmac. 1927.
50. L e y k o Z. i O k u s z k o St. *Wpływ temperatury na fizyko-chemiczne własności mleka* cz. III. *Pamiętnik XIV Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich* w Poznaniu 11—15. IX. 1933. Sekcja Chemii 259; Przemysł Chem. **17**, 281, (1933).
51. L e y k o Z. i C i e p l i ń s k a H. *Fizyczne i chemiczne metody badania jako podstawy oceny jakości mleka.* cz.IV. XV Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich we Lwowie 4—7, VII. 1937.
52. F i l i p p o J. D. *The Freezing point of milk.* Rep. proc. Wordl's Dairy Congress 1928, 723.
53. P a w l e t t a A., D a g m a r v. W e n t z k y i P e t e r s h e y d e, D. *Ein abnormer Gefrierpunkt von Milch.* Z. Untersuch. Lebensm. 68, 359, 1934.
54. L e y k o Z. i C i e p l i ń s k a *H. Das Tillmans-Luckenbach Verfahren und seine praktische Anwendung zum Nachweis neutralisierter Milch.* XI. Milchwirtschaft. Weltkongress. Berlin 1937, T. **2**, 511.
55. P l ü c k e r W. i S t e i n r u c k Ad. *Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsschwankungen bei Milch.* Z. Untersuch. Lebensm. **60**, 112. (1930).
56. D r o s t J., S t e f f e n M. i K o l l s t e d e E. *Die Untersuchung süsser und sauer Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **1**, 22, (1924).
57. K r e n n J. *Neue Beiträge zum Gefrierpunkt und zur elektrischen Leitfähigkeit der Milch.* Milchwirtschaft. Forsch. **14**, 513, (1933).
58. L e y k o Z. *Powstawanie i zastosowanie wzorów matematycznych do obliczeń suchej masy mleka.* Wiadomości farmac. z. 4—9 (1924).
59. L e y k o Z. *Zastosowanie w praktyce wzoru W. Fleischmanna do obliczeń suchej masy mleka.* Roczniki Farmac. **2**, (1923.
60. M o r r e s W. *Praktische Milchuntersuchung,* 1930.
61. B a r t h e l Chr. *Die Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkeireiprodukten,* 1928.
62. W e i n s t e i n P. *Gefrierpunktsbestimmung bei Eiern von Huhn und Ente,* Z. Untersuch. Lebensm. **66**, 48, 1933.
63. Schweizerisches Lebensmittelbuch 1937.
64. Kultury wymienionych bakterii otrzymaliśmy z Pracowni Mikrobiologicznej Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego w Warszawie.
65. O r l a-J e n s e n S. *The lactis acid bacteria* 1919.
66. M a t u s z e w s k i T., *Czynność kultury streptococcus lactis w mleku jałowym.* Roczn. Nauk. Roln. i Leśn. **34**, 403, (1935);—M a t u s z e w s k i T. i S u p i ń s k a J. *O roli komórki w rozwoju i działaniu streptococcus lactis w mleku jałowym.* Rocz. Nauk. Roln. i Leśn. **35**, 249, (1935);—M a t u s z e w s k i T., P i j a n o w s k i E. i S u p i ń s k a J. *Streptococcus diacetilactis n. sp. i jego zastosowanie przy wyrobie masła.* Roczniki Nauk. Roln. i Leśn. **36**, 1, (1936);—M a t u s z e w s k i T., P i j a n o w s k i E. i S u p i ń s k a J. *A new Lactic Streptococcus as a constituent of butter startes.* XI. Milchwirtschaftlicher Weltkongress, Berlin 1937, T. II, 80.
67. Bakterioskopowe badania wykazały w mleku tym obecność bakterii w formie bardzo długich łańcuszków i dwoinek.
68. J a x P. *Die Brauchbarkeit der Leithe-Müller-Seren zur Refraktometrie der Milch.* Z. Untersuch. Lebensm. **75**, 546 (1938).

ZUSAMMENFASSUNG.

E i n f l u s s d e s m i k r o b i o l o g i s c h e n F a k t o r s a u f d i e p h y s i k a l i s c h - c h e m i s c h e n E i g e n s c h a f t e n d e r M i l c h. V.

Zur Reduktion der Gefrierzahl bei gesäuerten Milchproben wurden zu Vergleichszwecken die Korrekturen folgender Autoren gebraucht: J. P r i t z k e r 0,8, W. P l ü c k e r u. Ad. S t e i n r u c k 0,6, J. K r e n n 2,4+ (S—10). 0,6, die für die Schweiz angenommene Korrektur (S—7). · 0,8—(S—10) · 0,2, und die der Verfasser 3,6+(S—10) · 0,6.

Die Gefrierzahl der Ausgangsmilchprobe war immer bekannt, ihr Wert wurde auf den Säuregrad 7° S. H. korrigiert, indem zu jedem Säuregrad unter 7° S. H. die Korrektur 0,6 zugegeben, dagegen bei Werten über 7° S.H. diese Korrektur abgezogen wurde. Die Gefrierzahl wurde zu K=1,90 festgelegt.

In den gesäuerten Milchprodukten (Taf. 1), die in der Molkerei aus Reinkulturen der Milchsäurebakterien und aus über 80° erhitzter Milch vorbereitet wurden, gab die Korrektur 0,8 zu niedrige Gefrierzahlen, nämlich eine max. Differenz von—4, die Korrektur 0,6 zu hohe Werte, die max. Differenz von +4,3; andere Korrekturen gaben Mittelwerte, die kleinste Abweichung $\Delta \cdot 10^2$ von der Ausgangsmilchprobe erhielt man bei Anwendung der Korrektur 3,6 +(S—10) · 0,6 die max. Differenz +2,5.

Die Durchschnittswerte aus den Differenzen der Gefrierzahlen von den Ausgangsmilchproben und den reduzierten Gefrierzahlen von Handelsmilch (Taf. 2), die bei 18—20° bis 30° S.H. angesäuert wurde, waren niedriger bei Anwen-

dung der Korrektur von J. K r e n n und der schweizerischen und überschritten nicht den Wert 0,3.

Etwas höhere Differenzen erhielten wir bei der Korrektur 0,6, aber auch diese waren vorwiegend niedriger als 1. Die Korrektur von J. P r i t z k e r bei bis zu 12° S. H. angesäuerter Milch gab Ergebnisse, die mit den anderen übereinstimmten. Bei bis über 30° S.H. gesäuerter Handelsmilch schwankten die Durchschnittswerte aus den Differenzen der Gefrierzahlen von +0,5 bis —4,2, die am besten übereinstimmenden Werte für $\Delta . 10^2$ wurden bei Anwendung der Korrektur der Verfasser 3,6+(S—10)·0,6 erhalten.

Die höchste Differenz der Gefrierzahlen bei den einzelnen Milchproben mit der Korrektur 0,8 betrug —9,1, bei 0,6 +6,3, mit der Korrektur von J. Krenn und mit der schweizerischen +5,7, mit der der Verfasser —5,8.

Bei durch Wasserzusatz verdünnten Handelsmilchproben und Proben neutralisierter Milch, die bei 18—20° gesäuert waren (Taf. 3), gab die Korrektur 0,8 die niedrigsten Gefrierzahlen, dagegen erhielt man bei der Korrektur der Verfasser Werte, die sich denen der Ausgangsmilchproben am meisten näherten.

Bei Stallmilchproben (Taf. 5), angesäuert bei 18—20° ohne Reinbakterienkulturen oder verimpft mit Reinkulturen von *Strept. cremoris, lactis* und *diacetilactis*, waren am 4. Tage die Differenzen der Gefrierzahlen bei der Korrektur von J. K r e n n und der schweizerischen am niedrigsten und überschritten nicht den Wert 0,4, bei der Korrektur 0,6 hatten die Differenzen positive Vorzeichen und waren höher als die vorherigen aber noch kleiner als 1, die Korrektur der Verfasser gab Differenzen mit negativem Vorzeichen und vorwiegend höhere als 1, die höchsten Differenzen mit negativem Vorzeichen, die den Wert —5,1 erreichten, erhielten wir bei der Korrektur 0,8.

Bei Stallmilchproben (Taf. 6), die bei 26—27° angesäuert waren, ohne Bakterienkulturen oder verimpft mit Reinkulturen von *Strept. cremoris, lactis* und *diacetilactis* gaben die Korrektur von J. K r e n n, die schweizerische und die von W. P l ü c k e r—Ad. S t e i n r u c k vorwiegend kleinere Differenzen als 1, dagegen gab die Korrektur der Verfasser Differenzen mit negativem Vorzeichen, die von —0,8 bis —1,6 schwankten, die höchste Differenz, die den Wert — 5,3 erreichte, erhielten wir bei der Korrektur 0,8.

Die Gefrierzahl von bei +8° von selbs gesäuerter oder mit Reinkulturen der Milchsäurebakterien (*Strept. cremoris, lactis* und *diacetilactis*) verimpfter Stallmischmilch (Taf. 7), verhielt sich anders als wenn bei 18—20° und 26—27° (Taf. 5 u. 6) gesäuert wurde; sie verringerte sich stets am 6. Tage ohne Rücksicht auf die angewandten Korrekturen.

Bei von selbst gesäuerter Stallmischmilch mit dem Säuregrad 20,8° S. H. waren am 6. Tage die Differenzen der Gefrierzahlen mit beliebigen Korrekturen immer negativ und schwankten von 1,2 bis 4,3. Auch begannen in Stallmischmilch, die mit Reinkulturen der Milchsäurebakterien verimpft und bei einer Temperatur von +8° gesäuert wurde, sich ihre reduzierten Gefrierzahlen ebenfalls am 6. Tage zu verringern und erreichten am. 8 Tage ihren niedrigsten Wert. Die Differenzen der Gefrierzahlen sind alle sehr hoch, denn bei der Korrektur 0,8 erreichen sie den Wert —7,5, bei der Korrektur 0,6 den Wert —3,6, bei J, K r e n n und der der Schweiz den Wert —3,8.

In mit 5%, 10% und 15% Wasserzusatz verdünnter (Taf. 8), bei einer Temperatur von 18—20° angesäuerter Stallmischmilch waren die Gefrierzahlen kleiner als 1, bei der Korrektur von J. K r e n n, der schweizerischen und der derVerfasser, aber in dem Masse, wie die Milch verdünnt wurde, wurden auch die Differenzen der Gefrierzahlen vorwiegend niedriger, dagegen wuchsen wieder die Differenzen bei der Temperatur von 26—27°.

Von den Korrekturen, die in unseren Untersuchungen zur Reduktion der Gefrierzahl der bei einer Temperatur von 18—20° und 26——27° von selbst gesäuerter oder mit Reinkulturen der Milchsäurebakterien (*Strept. cremoris, lactis* u. *diacetilactis*) verimpfter Milch angewandt wurden, zeigten den höchsten Grad der Uebereinstimmung mit der Gefrierzahl der Ausgangsmilch die Korrekturen von J. K r e n n, die schweizerischen, dann die von W. P l ü c k e r u. Ad. S t e i n r u c k und in bestimmten Fällen die der Verfasser 3,6+(S—10)·0,6. Dagegen erhielten wir die überhaupt besten Resultate bei Ansäuerung guter Stallmilch.

Hygienisches Institut der Stadt Warschau
Abteilung für Lebensmitteluntersuchung.

O stalach węglowych zmienionych[1])

Sur les aciers carboniques à structure affinée[2])

Prof. dr inż. I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI
Zakład Badawczy Huty Baildon, Katowice

Nadeszło 4 listopada 1938

Tworzywa stalowe o tym samym składzie chemicznym często różnią się swymi własnościami. Największym wahaniom ulega: 1) szerokość zakresu temperatur prawidłowego hartowania, czyli czułość tworzyw na przegrzanie albo przehartowanie się, 2) głębokość hartowania (stąd podział stali na płytko- i głębokohartujące się), 3) wydajność pracy czyli trwałość zahartowanego ostrza, o ile rozważane tworzywo należało do kategorii stali narzędziowych.

W metalurgii specjalnych stali oddawna zaznacza się dążenie do osiągnięcia stopnia pewności przy otrzymywaniu dobrego two-

[1]) Pod „zmienieniem" rozumiemy zabieg metalurgiczny, stosowany do kąpieli metalowej po ukończeniu „wyrabiania" topu, tuż przed rozlewaniem lub w czasie rozlewania, w celu osiągnięcia drobnoziarnistości.

[2]) Le terme „affinage" indique une opération appliquée au métal élaboré afin d'obtenir une microstructure fine de l'acier. Cette opération précède inmediatement ou bien peut être entreprise lors de la coulée.

rzywa. Kolejność postępowań, prowadzących do regulacji wielkości ziarn austenitu, jest częścią nowoczesnej „metalurgii kierowanej". Wymaga ona wysokiej techniki prowadzenia topu i doświadczenia. Celem „metalurgii kierowanej" jest usunięcie przypadkowości; chcemy bowiem „kierować" biegiem wykończenia wytopu i świadomie usuwać ujemne czynniki, wpływające na pewne własności wytapianej stali! Stawiamy więc sobie za cel, otrzymanie stali: 1) o stałej z góry oznaczonej wielkości ziarn, 2) o pewnej, z góry określonej rozciągłości zakresu temperatur hartowania, 3) o poszukiwanych własnościach fizycznych, wahających się w zakreślonych granicach, z możliwością zmieniania ostatecznego wyniku według życzenia, za pomocą znanych procesów obróbki cieplnej.

Otwierają się szerokie możliwości normalizacji nie tylko „natury", tzn. chemicznego składu tworzyw stalowych, lecz również ich „duszy". tzn. stopnia ziarnistości austenitu, zatem rozciągłości zakresu temperatur dobrego hartowania i innych własności. Przy tym ważne są szczególnie końcowe operacje wytapiania, tuż przed wprowadzeniem zmieniacza i sam proces zmieniania. Przy niedostatecznym odtlenieniu zachodzi obawa powstania dużych inkluzji (wtrąceń niemetalicznych), zamiast dyspersnego rozproszenia produktów zmieniania i wyłonienia się skłonności tworzywa do starzenia!

Pierwiastki—zmieniacze posiadają swój wybitnie indywidualny charakter, a przede wszystkim—wysokie powinowactwo do tlenu, węgla i azotu, czy to do wszystkich trzech pierwiastków w jednakowym stopniu, czy też z pewnym zróżniczkowaniem stopnia swego powinowactwa. Wytworzone w czasie zmieniania produkty reakcji „zmieniania" tzn. połączenia o charakterze niemetalicznym, winny być rozproszone po całej przestrzeni kąpieli metalowej w postaci zawiesiny, tworząc podobiznę „mętnego roztworu". Niektóre z tych cząsteczek, prawdopodobnie o ponadkrytycznej wielkości, służą jako zarodniki, zaś większość cząsteczek o podkrytycznym rozproszeniu zostaje w czasie krzepnięcia wyciśnięta na granice pierwotnych ziarn austenitu, wytwarzając rodzaj szkieletu, w komórkach którego znajdują się pierwotne ziarna austenitu. Wielkość ich jest zależna od ilości zarodników, a objętość jest ograniczona przestrzenią komórek „uzbrojenia" szkieletu wytworzonego przez zawiesinę niemetalicznych wtrąceń — produktów zmieniania.

Dobry odtleniacz powinien wytwarzać tlenki trudno rozpuszczalne w kąpieli stalowej, lecz skłonne do wytwarzania dużych złożonych drobin, o wielkiej zdolności koagulowania, a więc o największej zdolności wypływania.

Dobry zmieniacz powinien wytwarzać jeszcze wyżej topliwe związki chemiczne (przeważnie tlenki proste i złożone, następnie węgliki, a możliwie i azotki, albo bardziej złożone drobiny), które nie powinny rozpuszczać się w płynnej stali, natomiast winny posiadać bardzo niską prężność dysocjacji, bardzo małą skłonność do koagulacji a tym samym być obojętnymi i niewrażliwymi na procesy stosowane w czasie zwyczajnej obróbki cieplnej.

Produkty odtleniania albo zmieniania, pozostające w płynnej kąpieli stalowej przed jej krzepnięciem, wytwarzają rodzaj „ogniowopłynnego" dyspersnie rozproszonego roztworu. Aktywność chemiczna, szybkość reakcji (rozpuszczania), zwiększa się w miarę zwiększenia stopnia dyspersji substancji reagujących.

Charakter zanieczyszczeń zależy nie tylko od zawartości tlenu w kąpieli oraz od natury i ilości wprowadzonych do kąpieli odtleniaczy albo zmieniaczy, lecz również od fizykochemicznej natury produktów zmieniania (odtleniania), tzn. od ich zdolności do koagulowania, od zdolności dyfundowania, zdolności rozpuszczania lub wydzielania się z roztworu, a więc od temperatury rozlewania. Pozostałe w kąpieli w czasie rozlewania połączenia, zazwyczaj są trudno usuwalne.

Nowoczesna metalurgia kierowana rozporządza środkami, służącymi do usunięcia nadmiernych ilości emulsji lub suspensji niemetalicznych wtrąceń np. przez dodatek do kąpieli stalowej sproszkowanego lub płynnego żużla, o znikomej zdolności rozpuszczania się w kąpieli stalowej oraz o wysokiej zdolności koagulowania oraz wypływania. Każda koagulacja, o ile jej wytwory pozostają w metalu, osłabia metal, przede wszystkim z punktu widzenia wytrzymałościowego, ponieważ produkty koagulacji umiejscowiają się na granicach kryształów i osłabiają spójność. Natomiast będące w rozproszeniu obce substancje o stężeniu podkrytycznym, który to stan po skrzepnięciu zbliżony jest do stanu roztworów stałych, pozwala kierować stanem ziarnistości austenitycznej, a do pewnego stopnia biegiem krzepnięcia.

Zachowanie się stali narzędziowych podczas ich służby, uwarunkowane jest mniejszą lub większą skłonnością ziarn austenitu do rozrostu, która to właściwość jest uzależniona od przebiegu odtleniania, sposobu wykończenia topu, wyników zmieniania, czyli raczej od czasu działania zmieniacza. Gwałtowny wzrost ziarn zapoczątkowuje się w temperaturach 850—1150°. Stale o drobnym ziarnie austenitu odznaczają się wy-

soko położoną temperaturą gwałtownego rozrostu ziarn austenitu; stale gruboziarniste wykazują nisko położoną temperaturę gwałtownego rozrostu ziarn austenitu. W granicach temperatur od Ac_3 do temperatury „krytycznego (gwałtownego) rozrostu" ziarno austenitu jest wielkością stałą, a wobec tego jest cechą charakterystyczną. Wiele własności fizycznych, przy tym samym składzie chemicznym rozważanego tworzywa, zmienia się w zależności od stopnia ziarnistości austenitu. Stale o drobnym ziarnie austenitu są z reguły płytkohartujące, o dużej krytycznej szybkoścu chłodzenia, niewrażliwe na temperatury hartowania; stale o grubym ziarnie austenitu są głębokohartujące się, o małej krytycznej szybkości stygnięcia, o wąskim zakresie temperatur prawidłowego zahartowania się, —czyli łatwo przehartowujące się. Szybkość przemiany alotropowej jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości pierwotnych ziarn austenitu. Stąd wypływa więc wniosek, że wielkość ziarn austenitu przesądza przyszłą służbę wyprodukowanej stali.

Streszczając się stwierdzamy, że o głębokości hartowania, przy założeniu jednakowego składu chemicznego, stałej temperatury hartowania i czasu wytrzymywania próbki na tej temperaturze, decydują w istocie tylko: 1) wielkość ziarn austenitu, 2) szybkość rozkładania się austenitu.

Obecność pewnych składników stopowych wpływa w sposób bardzo decydujący na obydwa powyższe czynniki. Stopowe domieszki zmieniają: a) charakter przemiany alotropowej, t.zn. szybkość i temperaturę początku i końca tej przemiany, b) wielkość pierwotnych ziarn austenitu, czyli hartowność stali oraz końcowy efekt hartowania (twardość lub wytrzymałość), c) naturę i własności osnowy ferrytycznej, d) stan rozproszenia węglików, ich trwałość i zdolność do koagulacji, skupiania się na granicach pierwotnych ziarn austenitu w postaci otoczek, czy wypadania węglików w postaci więcej indeferentnych skupień, słabo uczestniczących w rozmaitych procesach zwykłej obróbki cieplnej.

Hartowność stali nie jest własnością stałą; każdorazowe ogrzanie do wyższych temperatur ułatwia hartowność rozważanego tworzywa, t. zn. że płytkohartujące się tworzywa po ogrzaniu do wysokich temperatur, hartują się głębiej. Austenit wytworzony w wyższych temperaturach jest trwalszy i oporniej ulega przemianie. Hartowność zależy od szybkości, z którą austenit się rozkłada; im mniejsza jest krytyczna szybkość chłodzenia, tym głębiej hartuje się rozważane tworzywo.

Za wyjątkiem kobaltu wszystkie pierwiastki stopowe rozpuszczone w austenicie, zwiększają jego hartowność, tj. obniżają krytyczną szybkość chłodzenia. Zwiększanie w tworzywie stalowym procentowej zawartości pierwiastka stopowego działa podobnie jak zmiana kąpieli hartowniczej—olejowej na wodną t. zn. opóźnia przemianę alotropową, czyli zwiększa efekt zahartowania się. Głębsze zahartowanie może być uzyskane: 1) albo przez podwyższenie temperatury hartowania, 2) lub też przez zwiększenie stopowości i 3) przez uzyskanie rozrostu ziarn austenitu. Stale zawierające pierwiastki węglikotwórcze (V, Ti, W, Mo) wykazują rozrost ziar tylko w temperatuturach, w których szkielet węglików, otaczający poszczególne ziarna austenitu, rozpuści się w austenicie.

Powszechnie stosowanym zmieniaczem tworzyw stalowych jest glin. Jeśli dodatek glinu do płynnej stali powiększa napięcie powierzchniowe (adsorpcja ujemna), cząsteczki Al_2O_3 są odpychane w głąb fazy ciekłej i liczba ośrodków krystalizacji silnie się powiększa. O ile dodatek glinu obniża napięcie powierzchniowe (adsorpcja dodatnia), nastąpi zagęszczanie cząsteczek Al_2O_3 na granicach pierwotnych ziarn (austenitu). Gdy poszczególne ziarna austenitu zostaną powleczone suspensją Al_2O_3, naturalne dążenie ziarn austenitu do rozrostu będzie zahamowane, dopóki prężność dysocjacji Al_2O_3 odpopowiednio nie wzrośnie, a oporność przejścia magmy z międzykrystalicznych przestrzeni do roztworu stałego nie zostanie pokonana przez podniesienie się temperatury.

Wielkość napięcia powierzchniowego na granicach faz wpływa na charakter ziarnistości austenitu. W momentach zbliżonych do krzepnięcia, na skutek obniżającej się z temperaturą rozpuszczalności, mgła wytworzona przez produkt reakcji zmieniania, zgęszcza się. Napięcie powierzchniowe i związana z nim adsorpcja, wzmagają się w miarę silnego rozwinięcia się granic ziarn, w stosunku do ich masy.

Ażeby tworzywo stalowe uczynić niewrażliwym na przegrzanie, a jednocześnie nie obniżyć kohezji między poszczególnymi ziarnami, ilość ,,stabilizatorów,, na granicach ziarn musi być odpowiednia (krytyczna albo *quantum satis*—według K. B e n e d i c k s a). A więc przy krzepnięciu stali napięcie powierzchniowe decyduje o postaci i wielkości ziarn austenitu.

Dendryt, już w momentach powstawania jest kompleksem pewnej ilości kryształów austenitu. Walka z dendrytycznością na razie nie jest skuteczna, chociaż między ziarnami krzepnięcia (dendrytami), a wielkością pierwotnych ziarn austenitu jest pewna zależność, czyli że zmiana stopnia dend-

rytyczności (przez zmienianie) pociąga za sobą zmianę ziarnistości austenicznej, lecz nie w tym samym stopniu[3]). Wiadomo bowiem, że w czasie krzepnięcia podwójnych układów są zmienne dwa czynniki, wpływające na stan równowagi między cieczą a kryształami: temperatura i stężenie płynnej fazy (zwykłe wahania ciśnienia—pomijamy). Ażeby kryształ przyjął formę wieloboku, temperatura i koncentracja płynnej fazy winny zmieniać się naokoło tworzącego się kryształu równomiernie, t.zn. powierzchnia wieloboku w każdym momencie powinna być geometrycznym miejscem o tej samej temperaturze i koncentracji, w przeciwnym bowiem razie powstaje utwór choinkowy. Poza temperaturą i koncentracją, wpływają jeszcze na kształtowanie się dendrytów: szybkość i kierunek odpływu ciepła, ciepło krystalizacji, przewodnictwo cieplne, gęstość krzepnącej cieczy, szybkość dyfuzji, obecność i stopień rozproszenia pewnych obcych faz (produktów zmieniania) itp.

W wyniku powyższych rozważań odróżniamy: 1) produkty pierwotnej krystalizacji: a) ziarna krzepnięcia czyli dendryty, różnie zorientowane i b) ziarna austenitu (pierwotna ziarnistość), wypełniające poszczególne dendryty; 2) produkty wtórnej krystalizacji, czyli ziarnistość wtórna, powstająca na skutek zachodzącej przemiany alotropowej.

W ostatnich latach (1933—1938) przeprowadziłem wraz z moimi współpracownikami, pp. inż. met.: A. Kalińskim, A. Szczepańskim, T. Palmrichem, A. Stanisławskim i B. Stegentą, szereg obserwacji, dotyczących trwałości pierwotnego ziarna austenitu, zmian jego wielkości, zachodzących pod wpływem wysokich temperatur i przeróbki plastycznej na gorąco oraz prób ustalenia fizyko-chemicznej natury procesu zmieniania)[4].

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń dochodzimy do następujących wniosków:

1) Dodatek glinu albo innego zmieniacza jest ostatnią czynnością stosowaną do płynnej stali przed jej skrzepnięciem.

2) Kąpiel stalowa przed zmienianiem musi być dobrze odtleniona; dodatek zmieniacza powinien wykonywać czynność odtleniania tylko w minimalnym stopniu. Zwiększony dodatek zmieniacza nie powinien powodować zwiększania ilości inkluzji, chyba że będzie on powołany w znacznym stopniu do spełnienia roli ostatecznego odtleniacza, ale wtedy mamy do czynienia nie ze ,,zmienianiem", lecz z ,,poprawianiem" albo ,,ratowaniem" źle wykończonego topu. Kanonem ,,metalurgii kierowanej" jest właściwy stopień odtlenienia.

3) Czas odlewania wpływa na wielkość pierwotnego ziarna austenitu stali zmienionej (zachodzą bowiem t. zw. ,,reakcje kadziowe").

4) Wraz z czasem rozlewania zwiększa się pierwotne ziarno austenitu, zwiększa się jego dążność do rozrostu i obniża się temperatura t. zw. ,,gwałtownego" rozrostu. Wolne tlenki dyfundują z żużla do metalu, zwiększając stopień utlenienia płynnej stali, osłabiają efekt zmieniania, ułatwiają możność koagulacji produktów zmieniania i zwiększają ilość wtrąceń niemetalicznych.

5) Sposób odtlenienia wpływa na intensywność i charakter reakcji kadziowych. Ażeby zredukować do minimum reakcje kadziowe poleca się zatrzymać żużel w piecu i przykryć stal w kadzi warstwą zmielonego wapna (usztywnienie żużli!).

6) Wielkość ziarn austenitu jest własnością stałą, o ile nie zostanie przekroczona pewna graniczna temperatura, którą nazywamy ,,temperaturą początku gwałtownego rozrostu ziarn austenitu".

7) Potrzebne są standaryzowane sposoby oznaczania wielkości pierwotnych ziarn austenitu. Rozjemczą metodą określania wielkości pierwotnych ziarn austenitu, która jednak z natury rzeczy wykazuje wynik ,,in plus", jest metoda nawęglania czy to

[3]) Prof. T. Kuczyński i inż. J. Glatman — *Wielkość ziarna w stali, a warunki jej krzepnięcia* — Prace Bad. Huty Baildon, tom III, str. 1—15.

[4]) 1. *O stalach anormalnych* — Przegląd Techn. 1933, z. 16, str. 392—398.

2. *Co należy rozumieć przez metalurgię kierowaną, jaki jej cel i sposoby zrealizowania praktycznego* — Hutnik 1936, z. 4, str. 133—143.

3. *Podstawy teoretyczne i metody współczesne t. zw. metalurgii kierowanej* — wspólnie z inż. met. A. Kalińskim — Hutnik 1937, z. 2, str. 41—54.

4. *Obecne poglądy na metalurgię kierowaną i ziarnistość pierwotną stali* — Przegląd Mech. 1937, str. 635—368.

5. *Otrzymywanie uszlachetnionych tworzyw stalowych przez stosowanie zabiegów wchodzących w zakres metalurgii kierowanej* — Przegląd Chem. 1937, str. 321—323.

6. *O znaczeniu t. zw. metalurgii kierowanej w spawalnictwie i jego dalszym rozwoju.* — Spawanie i cięcie metali 1937, str. 86—88.

7. *Regulacja i wielkość ziarn austenitu, a własności fizyczne stali* — wspólnie z inż. met. A. Kalińskim — Prace Bad. Huty Baildon t. I, str. 3—18.

8. *Wpływ czasu odlewania na wielkość ziarn austenitu stali martinowskiej zmienionej w kadzi różnymi dodatkami glinu* — wspólnie z inż. met. T. Palmrichem — Prace Bad. Huty Baildon t. II, str. 49—60.

9. *Poszukiwanie najlepszych warunków cementacji przy określaniu pierwotnej wielkości ziarn austenitu za pomocą próby Mc. Quaid-Ehna* — wspólnie z inż. met. A. Stanisławskim — Prace Bad. Huty Baildon t. II, str. 61—73.

10. *Wpływ przeróbki plastycznej na gorąco na ziarnistość pierwotną stali węglowej* — wspólnie z inż. met. A. Szczepańskim — Prace Bad. Huty Baildon t. III, str. 16—30.

11. *O wpływie pierwotnego ziarna austenitu na własności stali węglowych* —wspólnie z inż. met. B. Stegentą— Hutnik 1938, 559/73 i Prace Bad. Huty Baildon t. IV, str. 1.

12. *O trwałości ziarna pierwotnego.* Hutnik 1938 str. 588.

według zleceń A. S. T. M., czyli próba Mc. Quaid-Ehna, t. zn. nawęglanie badanej próbki w ciągu 8 godzin w 927°, czy też skrócona metoda, tzn. nawęglanie w ciągu 4 godz. w 900°, wypróbowana przez autora wraz z inż. A. Stanisławskim, przy założeniu, że w celu ustalenia wielkości pierwotnych ziarn austenitu należy stosować: a) jak najniższą temperaturę cementacji, lecz w każdym razie wyższą od A_3, b) jak najkrótszy czas cementacji, lecz w każdym razie dostateczny do uzyskania wystarczająco grubej strefy nadeutektoidalnej o wyraźnej siatce cementytowej, c) pewny w działaniu środek nawęglający, który pozwoli w krótkim czasie i w najniższej temperaturze uzyskać strefę nadeutektoidalną o potrzebnym (około 1%) stężeniu węgla, co zapewni wyrazistość siatki cementytowej.

8) Za skróconą metodę przyjmujemy metodę normalizacji, która według naszych doświadczeń okazała się najodpowiedniejszą z pośród innych ekspresowych metod przybliżonego określania wielkości pierwotnych ziarn austenitu. Jednak dla każdego gatunku stali temperatura normalizacji jest inna; przekroczenie rzeczywistej temperatury normalizacji doprowadza do mylnych wyników i do mylnych orzeczeń.

9) Hartowność zależy w pierwszym rzędzie od wielkości pierwotnych ziarn austedzie od wielkości pierwotnych ziarn au nitu. Temperatura hartowania ma duży wpływ na hartowność; z podniesieniem temperatury głębokość zahartowania zwiększa się; czas nagrzewania wywiera mniejszy wpływ.

10) Wielkość ziarn w warstwie nadeutektoidalnej jest czułym wskaźnikiem zdolności przejścia węglików do roztworu stałego oraz dyfuzji węgla przez granice ziarn; im w większym stopniu nadeutektoidalny cementyt został skoagulowany, tym płytszy będzie wynik hartowania i tym wyższa będzie potrzebna temperatura grzania, w celu zahartowania rozważanej stali.

11) Każdorazowe ogrzewanie wytworów stalowniczych do temperatury walcowania lub kucia powoduje pewien rozrost pierwotnych ziarn austenitu, który uzależnia się od temperatury grzania i od czasu pozostawania na temperaturze maksymalnej.

12) Przeróbka plastyczna na gorąco (kucie lub walcowanie) rozdrabnia pierwotne ziarno austenitu; końcowa wielkość ziarn austenitu (rzeczywista) może być do pewnego stopnia regulowana stopniem przekucia lub przewalcowania i temperaturą końca przeróbki plastycznej na gorąco. Zasadniczo jednak pierwotnie gruboziarnista stal zachowuje nadal przy końcu przeróbki plastycznej na gorąco stosunkowo wielkie lub średnie ziarno, mimo zastosowania bardzo wielkiego stopnia przeróbki plastycznej na gorąco i najniższej z bezpiecznych i dopuszczalnych temperatur końca kucia lub walcowania.

13) Stal o pierwotnym drobnym ziarnie austenitu jest zasadniczo bardzo odporna na wpływy temperatur przeróbki plastycznej na gorąco, chociaż rzeczywista wielkość pierwotnych ziarn stali o drobnym pierwotnym ziarnie austenitu w wielu wypadkach może się nieco różnić od wielkości ziarn wrodzonych.

14) Stale o tym samym składzie chemicznym, a o dużej różnicy w stopniu ziarnistości austenicznej (grubo i drobnoziarniste) posiadają odmienne własności fizyczne, a przede wszystkim odmienne własności mechaniczne; są one nieco wyższe dla stali drobnoziarnistych dla stanu znormalizowanego tak w temperaturach zwyczajnych, jak i podwyższonych (badano do 600°). Jednak tak zwane „termiczne ulepszanie" w znacznym stopniu niweluje te różnice; zanika nawet różnica w odpornościach na udary.

15) Uprzednia obróbka termiczna (o ile jej czynności nie będą przekraczały zwykle przyjętych i w praktyce dopuszczalnych poziomów temperatur, t. zn. nie przekroczą znacznie temperatury 927°) nie zmienia natury pierwotnego ziarna austenitu i nie zmienia jego skłonności do rozrostu. Pierwotna wielkość ziarna austenitu jest więc cechą trwałą. Natomiast istnieje pewna kolejność postępowań cieplnych (np. wyżarzanie zmiększające i następna normalizacja) które mogą w stalach silnie różniących się austeniczną ziarnistością doprowadzić do jednakowej wielkości ziarna wtórnego. A więc uprzednia obróbka termiczna wywiera wybitny wpływ tylko na t. zw. „ziarno przełomu".

16) Stale o pierwotnym ziarnie austenitu drobnym w każdej okoliczności, tzn. po każdej przeróbce plastycznej na gorąco i po każdej obróbce cieplnej dają ziarno wtórne drobniejsze, niż stal o pierwotnym ziarnie austenitu grubym, po tych samych operacjach.

17) Stal płytkohartującą się, drobnoziarnistą, przez odpowiednie uprzednie postępowania cieplne można uczynić głębokohartującą się, chociaż pierwotne ziarno austenitu nadal pozostaje drobne.

18) Każde kolejno powtarzające się hartowanie albo normalizowanie przeprowadza stal płytkohartującą się (drobnoziarnistą) w stal hartującą się głębiej.

19) Za pomocą przeróbki plastycznej na gorąco stopień ziarnistości austenicznej stali głębokohartującej się, gruboziarnistej może być nieco obniżony, lecz drogą ponow-

nej obróbki cieplnej, uskutecznianej w odpowiednio wysokich temperaturach, przywracamy pierwotny stan ziarnistości tz. ziarno austenitu nieco wzrasta.

20) Rozpad austenitu niekoniecznie odbywa się „od granic ziarn". Może on również zapoczątkować się i wewnątrz ziarn od jakichkolwiek ośrodków krystalizacji (wtrąceń obcych faz!), a także na naturalnych płaszczyznach krystalograficznych (poślizgowych!), którymi pierwotne ziarno austenitu jest przesiąknięte na skutek praw krystalografii budowy swej siatki przestrzennej. Tym objaśnia się tzw. „drobnoziarnistość wtórna", łatwo osiągalna w stalach o grubym pierwotnym ziarnie austenitu, po zastosowaniu pewnych postępowań cieplnych. Im bardziej trwały jest austenit i im większy stopień stopowości stali, tym w wyraźniejszy sposób zachodzi rozpad ziarn austenitu w czasie przemiany alotropowej, od zarodników znajdujących się wewnątrz rozważanego ziarna austenitu.

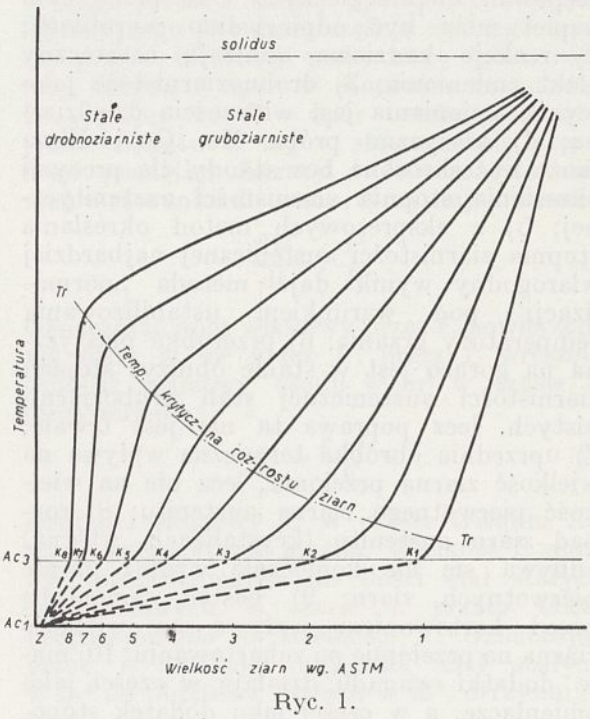
21) O wielkości ziarna na przełomie po zahartowaniu decyduje nie tylko wielkość pierwotnego ziarna austenitu, lecz i postać cementytu przed hartowaniem. A więc na wygląd budowy wtórnej w bardzo wybitny sposób wpływa wstępna obróbka cieplna.

22) Ocena wielkości pierwotnego ziarna austenitu na podstawie porównania wyglądu przełomów hartowniczych od kilku temperatur (np. od 800, 840, 880 lub od 770, 800, 840 880, 920°) jest tylko przybliżona. Natomiast możemy tą drogą wystarczająco dokładnie określić zakres temperatur dobrej hartowności, czyli ustalić poziom temperatur, po przekroczeniu którego będziemy mieli do czynienia przy rozważanym gatunku stali ze zjawiskiem przehartowania.

23) Na początku przemiany alotropowej (Ac_1) ziarna austenitu mało różnią się swą wielkością; na końcu przemiany alotropowej (Ac_3), ziarna austenitu nabierają pod względem swej ziarnistości cech właściwych. W zakresie temperatur Ac_3-Tr stale są odporne na rozrost ziarn. Temperatura Tr leży tym wyżej, im drobniejsze jest ziarno austenitu. Krzywe rozrostu ziarn powyżej temperatury gwałtownego rozrostu (Tr), bez względu na stopień przeróbki plastycznej na gorąco i niezależnie od wyjściowego stopnia ich pierwotnej ziarnistości austenicznej, zdążają do pewnej wspólnej wielkości w temperaturze solidusu (rycina 1).

24) Dodatek wanadu do stali węglowej działa podwójnie: w części jako zmieniacz, w części jako dodatek stopowy; występowanie obu tych wpływów zaznacza się wyraźnie już przy zawartościach wanadu około 0,2%. W miarę wzrostu zawartości wanadu w stalach średnio węglowych, tak krytyczna, jak i przedkrytyczna szybkość stygnięcia obniżają się aż do zawartości wanadu 0,273%: przy większych zawartościach wanadu, działanie jego jest odwrotne.

25) Regulacja wielkości ziarn austenitu pozwala osiągać jednorodność struktury, jednakowe własności fizyczne, zapewnia uzyskanie dobrych wyników w czasie standaryzowanych postępowań obróbki cieplnej i pozwala rozszerzyć tolerancje w składzie chemicznym. Ponieważ zakres temperatur dobrego hartowania w stalach z regulowaną wielkością ziarn austenitu jest bardzo szeroki, to te stale mogą być rozważane w wielu wypadkach, jako stale zastępcze dla stali stopowych. Granice, od których mogą być uskuteczniane dążenia zastępowania stali stopowych przez stale z regulowaną wielkością ziarn austenitu, są każdorazowo wskazywane



Ryc. 1.

przez wymagania konstruktorów; w pewnych wypadkach, kiedy te żądania są specjalne (własności magnetyczne, antykorozyjne itp), odpowiednia stopowość stali jest niezbędna.

26) Nowoczesna metalurgia (kierowana) dąży do zróżniczkowania, sprecyzowania opanowawania biegu poszczególnych stadiów procesu wytapiania, a zwłaszcza jego końcowych operacji, stosując przy końcu proces zmieniania, a przede wszystkim dąży do: 1) uniezależnienia się od wyników dyfuzji; 2) przesunięcia równowagi „metal—żużel" w stronę przemysłowo korzystniejszą. Metalurgia kierowana dąży do ustalenia zależności między charakterem przebiegu krystalizacji, a biegiem przemiany alotropowej z jednej strony, zaś obecnością, charakterem i ilością

podmikroskopowej wielkości rozproszonych wytworów zmieniania (tlenków, węglików lub azotków)—z drugiej strony.

Streszczenie.

Zakład Badawczy Huty Baildon w ciągu pięciu lat (1933—1938) badał wpływ zmieniania na stale węglowe o zawartości węgla 0,35—0,40%. Punktem wyjścia było ziarno austenitu, jego wielkość, szybkość przemieniania się i anormalność względnie normalność budowy wtórnej.

Badano hartowność, zdolność stali do przehartowywania, następnie wpływ zmieniaczy (stabilizatorów) na przebieg pierwotnej krystalizacji i jej związek z krystalizacją wtórną i wyglądem przełomu.

Udowodniono, że 1) proces zmieniania jest czynnością ostatnią w kolejności postępowań metalurgicznych i że przed tym kąpiel musi być odpowiednio wyrobiona; 2) reakcje kadziowe obniżają ostateczny efekt zmieniania; 3) drobnoziarnistość jako wynik zmieniania jest własnością dziedziczną; 4) klasyczna próba Mc. Quaid-Ehna może być skrócona bez szkody dla precyzji określania stopnia ziarnistości austenitycznej; 5) z ekspresowych metod określania stopnia ziarnistości austenicznej najbardziej wiarogodny wynik daje metoda „normalizacji" pod warunkiem ustabilizowania temperatury grzania; 6) przeróbka plastyczna na gorąco jest w stanie obniżyć stopień ziarnistości austenicznej stali gruboziarnistych, lecz poprawa ta nie jest trwała; 7) uprzednia obróbka termiczna wpływa na wielkość ziarna przełomu, lecz nie na wielkość pierwotnego ziarna austenitu; 8) rozpad ziarn austenitu (krystalizacja wtórna) odbywa się nie koniecznie wzdłuż granic pierwotnych ziarn; 9) postać cementytu przed hartowaniem wpływa na wielkość ziarna na przełomie po zahartowaniu; 10) małe dodatki wanadu działają w części jako zmieniacze, a w części jako dodatek stopowy.

W dalszym ciągu podano schemat biegu krzywej rozrostu ziarn austenitu w zależności od stopnia ziarnistości pierwotnej. Następnie udowodniono, w jakich granicach stale zmienione mogą być rozważane jako zastępcze do stali nisko i średniostopowych, a w końcu objaśniono że autor pod „metalurgią kierowa ną" rozumie kompleks końcowych postępowań i zabiegów metalurgicznych, w celu osiągnięcia najwyższej jakości i stałości we własnościach fizycznych wytapianego tworzywa stalowego o z góry określonym składzie chemicznym.

ZUSAMMENFASSUNG.

In der Versuchsanstalt der Baildonhütte wurde vom Verfasser in den Jahren von 1933—1938 die Beeinflussung des Austenitkornes an unlegierten Stählen mit Kohlenstoffgehalten von 0,35—0,40% untersucht. Ausgangspunk in diesen Untersuchungen war die Austenitkorngrösse, deren Umwandlungsgeschwindigkeit und die Normalität bezw. Anormalität des Sekundärgefüges im Stahle.

Es wurden untersucht: die Härtbarkeit, Durchhärtungsfähigkeit und der Einfluss der kornbeeinflussenden Zusatzstoffe (geringerer Mengen von Aluminium und Vanadium) auf die Primärkristallisation, sowie deren Zusammenhang mit der Sekundärkristallisation und dem Bruchaussehen.

Auf Grund der Untersuchungen wurde festgestellt: 1) dass die Kornbeeinflussung des Stahles, vermittels kleiner Zusätze wie Aluminium und anderen, die feinverteilte Desoxydationsprodukte geben, nach Beendigung aller metallurgischen Eingriffe, d. h. nach der Desoxydation und Feinung erfolgen muss; 2) dass die Pfannenreaktion die kornfeinende Wirkung mässigt; 3) dass die Kornfeinheit des so behandelten Stahles erbeigen ist; 4) dass die dauer der Mc. Quaid-Ehn'schen Probe rationell verkürzt werden kann, ohne das Endergebniss der Bestimmung der Korngrösse zu benachteiligen; 5) dass von den Schnellverfahren für die Austenitkorngrössebestimmung das Normalglühen das richtige ist; 6) dass das grobe Austenitkorn durch Warmverformung teilweiseverfeinert werden kann, diese Verfeinerung aber nicht von Dauer ist; 7) dass die voraufgehende Wärmebehandlung das Bruchkorn, nicht aber die Primäraustenitkorngrösse, beeinflusst; 8) dass der Austenitzerfall nicht unbedingt längs den Korngrenzen zu beginnen braucht; 9) dass die Zementitform des Stahles vor dem Abschrecken auf das Bruchkorn des abgeschreckten Stahles von Einfluss ist; 10) dass kleine Vanadinzusätze im Stahl, teils kornfeinend, teils legierunstechnisch wirken können.

Weiter wurde ein Schema dargestellt (Abb. 1) aus welchem das Kornwachstumbestreben der Stähle bei verschiedenem Primäraustenitkorn zu ersehen ist. Es wurde auch gezeigt, in welchen Grenzen kornbeeinflusste Stähle als Ersatzwerkstoffe für niedrig- und mittellegierte Stähle anzusehen sind. Zum Schluss wurde erläutert, dass der Verfasser unter dem Namen „geleitete Metallurgie (metallurgie dirigée)," eine Reihe metallurgischer Eingriffe beim Endschmelzverfahren versteht, welche das Ziel verfolgen, die grösste Beständigkeit der physikalischen Stahleigenschaften bei voraus bestimmter chemischer Zusammensetzung zu erlangen.

Filtracja olejów parafinowych w niskich temperaturach

Sur la filtration des huiles de paraffine aux températures basses

Romuald DOBROWOLSKI

Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych „Polmin" w Drohobyczu

Nadeszło 27 października 1938.

Wśród własności, których żąda rynek zbytu od olejów smarowych, jak automobilowe zimowe i lotnicze jest niska temperatura krzepnięcia. Wzrastające zapotrzebowanie na te gatunki olejów smarowych, w związku z rozwojem automobilizmu i lotnictwa zmusza przemysł naftowy krajowy do produkowania tych olejów z rop parafinowych, gdyż produkcja krajowa rop bezparafinowych dla tego celu już nie wystarcza.

Dla wydzielania węglowodorów parafinowych stałych, z odpowiednich frakcji olejowych, celem nadania tym olejom odpowiednio niskich temperatur krzepnięcia, mogą być stosowane trzy sposoby: 1) odstawanie, 2) filtrowanie 3) centryfugowanie.

Przed zastosowaniem każdego z tych sposobów parafinowe węglowodory muszą być wydzielane w stanie stałym z roztworu olejowego lub w przypadku stosowania rozpuszczalników selektywnych—z roztworu oleju i rozpuszczalnika.

Praca niniejsza ma za zadanie zbadanie drugiego sposobu rozdzielania zawiesin (suspensyj) tj. przy pomocy filtracji, w szczególności filtracji w niskich temperaturach.

Filtracja jako sposób rozdzielania zawiesin znajduje w dzisiejszych czasach bardzo rozległe zastosowanie, a w przemyśle naftowym jest jednym z podstawowych sposobów oddzielania ciał stałych od płynnych. Że wymienię filtrację olejów parafinowych zimną i ciepłą, za pomoca pras filtracyjnych, odfliltrowywanie ziem bielących od bielonej parafiny, odfiltrowywanie adsorbentów od olejów smarowych itd.

W pracy mej o przeróbce frakcyj oleju parafinowego[1]) wykazałem, iż najracjonalniej jest przerabiać za pomocą filtracji w prasach osobne frakcje olejów parafinowych i otrzymywać przy tym gotowe frakcje odciekowe, jako filtraty odpowiednich ich frakcji. Wskazałem przy tym, że ze wzrostem smarności frakcji należy zmniejszać grubość warstwy filtracyjnej tej frakcji, dobierając do tego celu płyty o coraz płytszych komorach filtracyjnych. Grubość warstwy osadu i smarność oleju są tylko dwoma z wielu czynników, wpływających na przebieg filtracji. Przeto rozpatrzymy, chociażby ogólnie, teorię filtracji.

[1]) R. Dobrowolski: *Przeróbka frakcji oleju parafinowego.* Przemysł Naftowy, 5, 568 1930 r.

Podstawowe równanie filtracji podaje Lewis[2]), według którego szybkość ruchu filtratu w filtrze, w każdym momencie jest wprost proporcjonalna do poruszającej siły i odwrotnie proporcjonalna do oporu. Poruszającą siłą w procesie filtracji jest różnica ciśnień przed filtrem i po nim. Tę różnicę ciśnień można rozdzielić na dwie części: na różnicę odnoszącą się do prasy i filtrującego środka (płótno) i na różnicę ciśnień, odnoszącą się do osadu. Ponieważ w ciągu procesu filtracji opór prasy i środka filtracyjnego jest małą częścią ogólnego oporu, przeto bierzemy pod uwagę tylko różnicę ciśnień i opór w stosunku do osadu. Przyjmując że R = opór osadu, V = objętość filtratu w m_3 w stosunku do czasu t od początku filtracji i P = różnica ciśnień w stosunku do osadu, otrzymujemy wzór.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{P}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Oznaczając opór właściwy przez r, powierzchnię filtra w m^2 przez F, przez L wreszcie grubość warstwy osadu w m^3 w czasie t, otrzymujemy:

$$R = \frac{r \cdot L}{F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Grubości warstwy L w czasie trwania filtracji zmierzyć nie można. Wielkość L musi być proporcjonalna do ilości ciał stałych odfiltrowanych w czasie t, przeto także proporcjonalna do wielkości V. Oznaczając przez v stosunek objętości ciał stałych w m^3 do objętości filtratu w m^3, otrzymujemy:

$$L = \frac{V \cdot v}{F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$R = \frac{r \cdot V \cdot v}{F^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Jak wynika z ostatniego wzoru (4) Lewisa, opór osadu R jest wprost proporcjonalny do objętości filtratu, otrzymanego w czasie t, do zawartości ciał stałych w filtrowanym materiale i odwrotnie proporcjonalny do drugiej potęgi powierzchni filtra.

Więcej szczegółowe równanie filtracji wyprowadza Kasatkin[3]) biorąc za podsta-

[2]) Lewis: *Principles of chemical engineering.* wyd. 2. str. 363—372.

[3]) Kasatkin: *Osnownyje procesy i aparaty chimiczeskoj technołogji* cz. 1. 1932 str. 338.

wę równanie Poiseuilla. Przyjmując, iż ruch cieczy przy filtracji między cząsteczkami odbywa się z minimalną szybkością i jest ruchem laminarnym, jak w okrągłej rurze o promieniu r, otrzymujemy według Poiseuilla:

$$V \text{ sek.} = \frac{\pi r . 4 P}{8 \mu l} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

przy czym P = różnica ciśnień na końcach okrągłej rury w kg/m², l = długość rury w m, μ = lepkość w kg.sek/m²; oznaczając przez F powierzchnię poprzecznego przekroju i zamieniając r^2 w równaniu Poiseuilla przez F, otrzymamy:

$$V \text{ sek.} = \frac{P . F^2}{8 \pi \mu l} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

stąd możemy wyprowadzić wzór przeciętnej szybkości:

$$W_{śr} = \frac{V \text{ sek}}{F} = \frac{P F^2}{8 \pi \mu l F} = \frac{P . F}{8 \pi \mu l} \quad . \quad . \quad (7)$$

Z równania (7) wyprowadza Kasatkin równanie filtracji jak niżej:

F_c = całkowita powierzchnia filtra w m²
V = dzielność filtra za czas t w m³
t = czas filtracji w sek.
h = grubość warstwy osadu w m
n = powierzchnia światła wyrażona jako stosunek swobodnego przekroju do całkowitej powierzchni filtra
$W_{śr}$ = przeciętna szybkość przepływu cieczy w m/sek
P = ciśnienie w kg/m².

$$V = F_c n W_{śr} . t \text{ m}^3 \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

W tym równaniu według Poiseuilla

$$W_{śr} = \frac{P.F.}{8 \pi \mu h} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

W równaniu (9) F = powierzchnia najmniejszego przekroju strumienia, a h = grubość warstwy filtrującgo środka.

Dla celów praktycznych Kasatkin proponuje odmianę równania (8) gdy S = szybkość filtracji w m³/m² tj. ilość m³ filtratu przechodzącego przez 1 m² filtra w 1 min., t = czas filtracji w min. wówczas mamy wzór:

$$S = \frac{V}{F_c t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

zamieniając V na jego znaczenie z równania (8) otrzymujemy:

$$S = \frac{F_c . n . W_{śr} . t}{F_c t} = n . W_{śr} \quad . \quad (11)$$

podstawiając znaczenie $W_{śr}$ z równania (9) otrzymujemy:

$$S = \frac{n . F . P}{8 \pi \mu h} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Rozpatrzmy kolejno składniki równania (12); zaznaczam przy tym, że rozpatrywać je będziemy w związku z filtracją frakcyj oleju parafinowego z ropy naftowej.

Nadmienię, że z ogólnego punktu widzenia filtrację, jako też i urządzenia filtracyjne, bardzo obszernie rozpatruje F. Prokat[4]).

Z równania (12) wynika, iż szybkość filtracji jest wprost proporcjonalna do wielkości n, oznaczającej powierzchnię światła, wyrażoną jako stosunek swobodnego przekroju do całkowitej powierzchni filtra. Ta wielkość może być zwiększona albo przez zwiększenie ilości por środka filtracyjnego, bez zwiększenia ich wielkości, albo przez zwiększenie wielkości por bez zwiększania ich ilości, lub wreszcie zwiększając ilość i wielkość por.

Te możliwości ogranicza z jednej strony materiał, z którego jest wyrabiany środek filtracyjny, z drugiej strony wielkość ziarn czy kryształów filtrowanej zawiesiny. Prokat podaje, opierając się na amerykańskich badaniach[5]), dla wypadku filtracji osadów kwarcowego piasku wzór dla stosunku między otworami (porami) filtra a i przeciętną średnicą ziarn d:

$$a = 190 \sqrt[4]{d}$$

Czy ten wzór jest słuszny dla filtracji frakcji olejów parafinowych, narazie jeszcze nie sprawdzałem. Co się tyczy ogólnego twierdzenia dr Prokata, że „właściwe filtrowanie osiąga się przez odłożoną na filtrze warstwę stałych cząstek" oraz że „można bez wpływu na stopień odwodnienia używać filtrującego środka, takiego którego pory mogą być większe niż cząsteczki", to zdanie to nie może mieć zastosowania przy filtracji frakćji oleju parafinowego o ile chodzi nie tylko o maksymalną wydajność parafiny, ale także o najniższą, możliwą do osiągnięcia w danych warunkach, temperaturę krzepnięcia oleju filtrowanego. Natomiast, jeżeli chodzi przede wszystkim o osad, a w mniejszej mierze o filtrat to zapatrywanie dr Prokata może mieć zastosowanie.

Przy filtracji olejów parafinowych dążymy stale do stosowania takiego środka filtracyjnego (w danym wypadku płótna filtracyjnego), który odrazu daje filtrat zupełnie klarowny, bez przepuszczania cząsteczek (kryształów) parafiny i z drugiej strony do wytworzenia przy krystalizacji tych frakcji takiej wielkości kryształów, by te nie przechodziły przez filtry nawet na początku filtracji. O ile takie zjawisko przy filtracji ma miejsce (mętny filtrat na początku filtracji), uważamy je za wadliwe i zmieniamy odpowiednio warunki doboru frakcji, jej krystalizacji itp.

[4]) Dr Ing. Prokat: *Physikalische Grundlagen, Probleme und derzeitiger Stand der Filtration.* Chem. Fabrik **00**, 401(1936)
[5]) Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs, **73**, 225, (1936).

Natomiast przy filtracji ziem bielących z parafiny, ogrzanej do 80—90°, przez płótna azbestowe dążymy do wytworzenia warstwy ziemi na filtrze, gdyż sporządzanie z tkaniny azbestowej filtra z odpowiednio małymi porami jest bardzo trudne, a płótno bawełniane w tych warunkach niezwykle szybko się niszczy. W tym wypadku więc rzeczywiście właściwym filtrem jest warstwa ziemi bielącej na azbestowym płótnie.

Wspomnę tu o zjawisku, które poważnie może wpływać na szybkość filtracji, zmniejszając wielkość n. Jest to zanieczyszczenie filtra z biegiem czasu. Opisałem to w pracy mej: *Wytrzymałość płócien filtracyjnych*[6]). Podałem w tej pracy, że płótno filtracyjne po nieprzerwanym używaniu w ciągu 604 dni, ma zdolność filtracyjną o 27,5% mniejszą, skutkiem tego, iż jego pory zostają zanieczyszczone asfaltem żywicami i cząsteczkami mechanicznymi, które jako zanieczyszczenia są zawarte w olejach parafinowych.



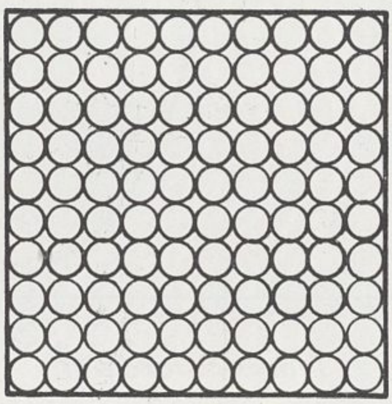
Rycina 1.

Przechodząc do rozpatrzenia następnej w równaniu (12) wielkości F, oznaczającej powierzchnię najmniejszego przekroju strumienia, przepływającego przez osad, zauważymy, iż w wypadku filtracji oleju parafinowego zależy ona od wielkości kryształów wykrystalizowanej i odfiltrowanej parafiny. Zasadniczo F jest wielkością bardzo małą i ze zwiększeniem wielkości kryształów parafiny wzrasta i wprost proporcjonalnie do niej wzrasta też szybkość filtracji.

Wyobrażenie o zmianie wielkości F dać mogą ryciny 1 i 2. Łatwo obliczyć, iż stosunek całkowitej po wierzchni kwadratu do sumy powierzchni, wpisanych w ten sposób kół jest tak w jednym, jak i w drugim przypadku jednakowy $= 4/\pi$, a ilość jednakowych całych przejść między nimi (skrajne połówki sumujemy) zwiększyła się z 16 na 64, tj. przy dwukrotnym zmniejszeniu średnicy koła lość przejść zwiększyła się czterokrotnie tj. do kwadratu. Ten prosty przykład wskazuje jak znacznie zmniejsza się szybkość filtracji w zależności od zmniejszenia wielkości kryształów a więc od wielkości F.

Trzecią wielkością, od której szybkość filtracji jest zależna wprost proporcjonalnie jest ciśnienie P. Według B r y d e n a i D i c k e g a, którzy badali filtrację wody przez cienką warstwę osadu siarczanu baru, szybkość filtracji zwiększa się proporcjonalnie do ciśnienia tj. w sposób liniowy. Osad siarczanu baru jest mało ściśliwy. Inaczej rzecz ma się, gdy osad jest ściśliwy i pod wpływem zwiększenia ciśnienia jego objętość zmniejsza się i szybkość filtracji rośnie nieproporcjonalnie do ciśnienia, na skutek zmniejszania kapilarnych kanalików. B r y d e n i D i c k e g przypuszczają, iż szybkość filtracji w zależności od ciśnienia zmienia się po paraboli. Przy ściśliwych osadach przyrost szybkości filtracji w stosunku do przyrostu ciśnienia maleje i może nastąpić taki moment, gdy szybkość pomimo wzrastania ciśnienia przestanie wzrastać. F a b r e nazywa takie ciśnienie krytycznym i uważa zwiększenie ciśnienia powyżej krytycznego za niekorzystne.

Jaki ma charakter krzywa szybkości filtracji przy filtrowaniu oleju parafinowego podałem w wykresach, w mej pracy o wytrzymałości płócien filtracyjnych. Szybkość filtracji przy pewnym ciśnieniu znacznie wzrasta i po dojściu do pewnego maksimum stopniowo spada.



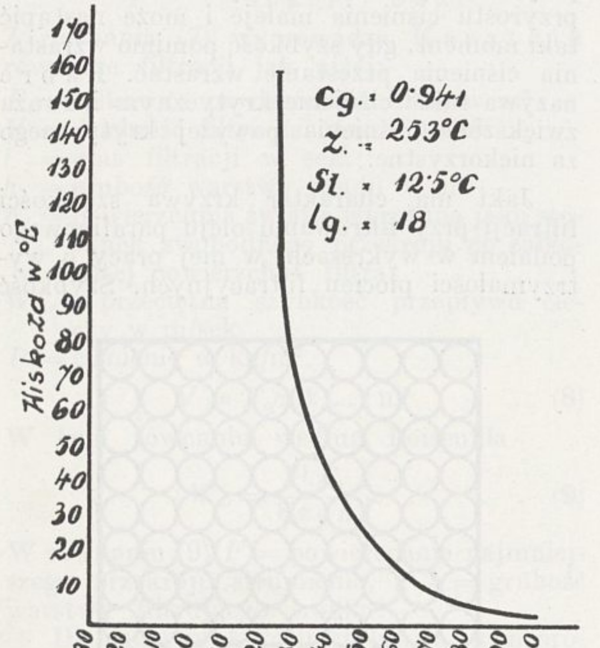
Rycina 2.

Zdaje się nie ulegać wątpliwości, że w przypadku filtracji olejów parafinowych, mamy do czynienia z osadami ściśliwymi. Za tym przemawia jeszcze i układanie się warstwy parafiny, odfiltrowanej z oleju parafinowego pod nazwą gaczu. Warstwy kryształów w gaczu układają się mniej więcej równolegle do powierzchni filtra. Przy przełamaniu placka takiego gaczu widoczny jest

jego charakter „łuskowy", co jednocześnie jest cechą dobrego przebiegu filtracji.

Przy złym przebiegu filtracji oleju parafinowego gacz składa się z dwóch warstw odfiltrowanego gaczu podzielonych nie filtrowanym olejem parafinowym. To się może zdarzyć przy dobrze filtrującym się oleju parafinowym, o ile ciśnienie przy początku filtracji podnosi się zbyt szybko, tj. za wcześnie przekroczy się krytyczne dla danego materiału ciśnienie. Wtedy w warstwach bliskich filtra następuje takie zmniejszenie się przekroju kanalików, że żadnym ciśnieniem odfiltrować oleju z warstw głębszych już nie można. By tego uniknąć, należy ciśnienie na prasie podnosić stopniowo i równomiernie.

Podobny gacz otrzymuje się przy drobno krystalicznym osadzie, gdy warstwa bliska filtra z powodu bardzo małego przekroju



Rycina 3.

kanalików daje taki silny opór, że szybkość filtracji spada do bardzo małych wielkości. Wtedy przy olejach parafinowych,należy zmniejszyć grubość filtrowanej warstwy oleju, a więc filtrować takie oleje w prasach o mniejszej głębokości komór.

Można wyszukać w praktyczny sposób dla każdego gatunku oleju parafinowego odpowiednią grubość warstwy filtracyjnej przez prasowanie tego oleju parafinowego w laboratoryjnej prasce ramowej, mającej ramki rozmaitej grubości, jak to podałem w pracy mej p. t. *Przeróbka frakcji oleju parafinowego.* Na takiej doświadczalnej prasce możemy również przekonać się (doświadczalnie) o zależności szybkości filtracji od grubości warstwy filtracyjnej, jak podaje równanie (12)

Przy jednakowych warunkach innych szybkość filtracji zmniejsza się odwrotnie proporcjonalnie do wzrostu grubości warstwy osadu h. W przypadku filtracji olejów parafinowych z grubością warstwy filtrowanego materiału wiąże się lepkość oleju.

Według G a t c z e k a lepkość suspensji określa się równaniem:

$$\mu = \mu_0 (1 + 4,5 \varphi) \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

w którym μ = lepkość (suspensji) zawiesiny — μ_0 = lepkość dyspersyjnego środowiska— φ = zawartość fazy stałej, wyrażona jako stosunek objętości fazy stałej do całkowitej objętości zawiesiny.

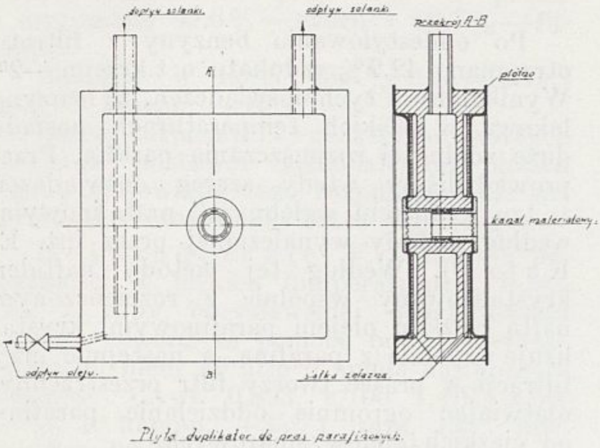
To równanie sprawdza się w granicach takiej koncentracji fazy stałej, w których zawiesina (suspensja) posiada jeszcze własności cieczy. Przy wzrastaniu zawartości ciała stałego w zawiesinie następuje taka koncentracja, przy której cząsteczki ciała stałego zaczynają wzajemnie dotykać się i wtedy płynięcie hydrauliczne przechodzi w plastyczne, dla którego już równanie G a t c z e k a nie ma zastosowania. Z drugiej strony lepkość zawiesiny zależy od lepkości dyspersyjnego środowiska. Podstawiając znaczenie równania (13) do równania (12) otrzymujemy:

$$S = \frac{n \, . \, F \, . \, P}{8 \pi h \mu_0 (1 + 4,5 \varphi)} \quad . \quad (14)$$

Z tego równania wynika, że szybkość filtracji jest odwrotnie proporcjonalna do sumy z lepkości dyspersyjnego środowiska i 4,5 krotnej wielkości koncentracji ciała stałego w zawiesinie. Wiemy z praktyki, iż w wypadku filtracji frakcji olejów parafinowych, jedną z największych trudności sprawia właśnie ich lepkość, która z obniżeniem temperatury bardzo szybko wzrasta. Dla przykładu podaję na wykresie krzywą lepkości względnej w stopniach Englera, oleju o własnościach: C. wł. 0,941, zapłon 253°, stygność—12,5°, liczba gudronowa 18 (wykres 3). Z tego wykresu widzimy że poniżej +25° krzywa lepkości takiego oleju przechodzi prawie w równoległą do osi rzędnych. Poniżej tej temperatury lepkość takiego oleju bardzo silnie wzrasta. Wynika stąd, że filtracja frakcji oleju parafinowego o takiej lepkości, poniżej około 25° będzie przebiegać z tak małymi szybkościami, iż nie będzie miała praktycznego znaczenia. Jednak, jak wskazałem na wstępie, wzrastające zapotrzebowanie na wysokowartościowe oleje smarowe zmusza do produkowania ich z rop parafinowych, jak borysławska.

[6]) R. D o b r o w o l s k i: Przemysł Naftowy, IV, 520 (1929).

A więc do filtracji wysokosmarnych olejów parafinowych z obniżeniem temperatury poniżej 25⁰ musi być zastosowane rozcieńczenie odpowiednimi rozpuszczalnikami jak np. odpowiednią frakcją benzyny



Rycina 4.

lub trójchloroetanem, mieszaniną dwuchloroetanu i benzolu, acetonu i benzolu itd., co pociąga za sobą konieczność znacznego obniżenia temperatury filtracji, ze względu na rozpuszczalność parafiny.

Niektóre rafinerie stosują bardzo silne chłodzenie lokalu, dochodzące do—15⁰. Racjonalniejszym i ekonomiczniejszym sposobem jest chłodzenie samego przyrządu filtracyjnego, by utrzymać jak najniższą temperaturę w samym miejscu rozdzielenia zawiesisiny.

E n g l e r[7]) podaje rysunki i opis patentu niemieckiego H. H i r z e l a według którego prasę filtracyjną chłodzi się w ten sposób, że między płyty filtracyjne umieszcza się płyty chłodzące, w których krąży odpowiednie medium chłodzące. Poniżej podaję rysunek płyty filtracyjnej-duplikatora, własnego pomysłu, która jest jednocześnie płytą filtracjną [i chłodzącą (ryciny 4 i 5).

Solanka lub amoniak doprowadzone do prasy specjalnymi rurociągami, rozprowadzone wężami gumowymi do każdego duplikatora-płyty i w ten sposób odprowadzane, wytwarzają odpowiednio niską temperaturę w miejscu samej filtracji, osiągając w ten sposób dla ostatniej najniższą temperaturę, możliwą do uzyskania przy pomocy danego środka chłodzącego, np. przez chłodzenie solanką lub amoniakiem doo koło—'40⁰.

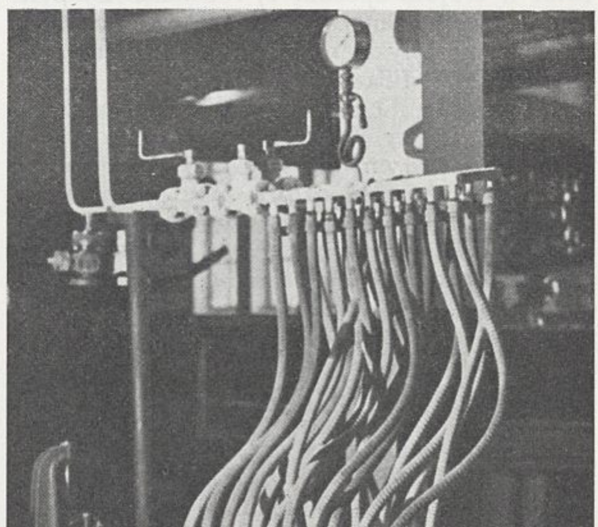
Surowcem dla otrzymania wysokosmarnych i niskokrzepnących olejów smarowych z rop parafinowych mogły być albo odpowiednie pozostałości, albo odpowiednie destylaty wysokopróżniowe. Kiedy rozpoczęliśmy prace nad filtracją tych ciężkich frakcji ropy borysławskiej, posiadaliśmy do dyspozycji tylko produkty z destylacji wysokopróżniowej, systemem Brünn-Königsfeld, o następujących własnościach.

TABLICA 1

Frakcje: kocioł	Ciężar wł.	v/100; ⁰E	Temp. zapłonu	Temp. krzepnięcia	Parafiny zawartość %	Parafiny temp. krzepn.
3	0,924	1,84	257⁰	47⁰	23	60,5⁰
4	0,926	2,03	264⁰	50⁰	25,4	62,0⁰
5	0,935	2,43	278⁰	53⁰	27,5	64,0⁰
6	0,942	3,10	293⁰	54⁰	28,8	64,8⁰

Z tych frakcji do doświadczeń wybrane zostały nacięższe, jako najwłaściwsze do fabrykacji wysokosmarnych olejów ze względu na duży spadek wiskozy po intensywnej rafinacji.

Celem osiągnięcia lepszych wyników krystalizacji i filtracji destylat wysokopróżniowy uprzednio rafinowano. Przy tym dla zmniejszenia strat rafinacyjnych rafinowano najpierw siarczanem żelazowym[8]), a następnie kwasem siarkowym, Rafinację prze-



Rycina 5.

prowadzono w agitatorze o pojemności 60 l, z podwójnym dnem konicznym i cylindrem urządzonymi do grzania parą wodną. Siarczan żelazowy dawano w dwóch porcjach,

[7]) E n g l e r-H ö f e r t. III, str. 637—38 oraz pat. niem. 52872.

po 2% przy 130°, mieszając przy tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Następnie dodawano dla ułatwienia filtracji, za każdym razem 2% *Florydyny* i odfiltrowywano olej na prasce z ogrzewanymi płytkami-duplikatorami, takiej samej konstrukcji, jak opisane wyżej, doprowadzając parę wodną do każdej płytki z osobna. Po odfiltrowaniu olej parafinowy rafinowano w tym samym agitatorku dwiema porcjami kwasu siarkowego po 4,5% licząc na olej.

Po kwasie neutralizowano sodą 1% i proszkowano 4%-ami *Florydyny*. Straty rafinacyjne w skali półtechnicznej wyniosły 31,5%. Własności oleju przed i po rafinacji podaje tablica.

TABLICA 2

	Olej parafinowy surowy	Olej parafinowy rafin.
Ciężar właściwy	0,937	0,916
Wiskoza/100	2,30	2,13
Temp. krzepnięcia	+ 51°	+ 52°

Rafinowany w ten sposób olej filtrowano w prasce z chłodzonymi płytami-duplikatorami w trojaki sposób: 1) rozcieńczony benzyną — 2) rozcieńczony trójchloroetylenem— 3) rozcieńczony benzyną z dodatkiem naftaliny, jako filtra wgłębnego.

D o ś w i a d c z e n i e I. Rozcieńczono olej parafinowy 50% benzyny lakowej o c. wł. 0,790 poczem chłodzono do—14°. Należy zaznaczyć, że schłodzony olej przenoszony do chłodzonego lejka umocowanego do ssącego rurociągu pompki, gdzie warunki chłodzenia były gorsze, przez co temperatura oleju zawsze stopniowo podwyższała się; temperatura oleju podniosła się przy tym z —14° na —9°. W prasce utrzymywano—19°, chłodząc płytki-duplikatory solanką. Olej filtrowano, tłocząc ręczną pompką do praski, a po napełnieniu praski podnosząc ciśnienie równomiernie, co ½ godziny o ½ atm. i doprowadzając ciśnienie do 10 atm.

Otrzymano:

TABLICA 3

	%	Ciężar wł.	Temp. krzepn.
— gacz	39%	0,853	+ 46,5°
— filtrat	61%	0,855	— 18,0°

Po oddestylowaniu pod próżnią 6 mm benzyny z filtratu otrzymano 43% redukatu w przeliczeniu na filtrat o włsnościach: *v*/50— 20,67°E; *v*/98,9° — 2,75°E I.v 58, temp. krzepn. +7°.

D o ś w i a d c z e n i e II. Następnie ten sam materiał odprasowano przy niższej temperaturze mianowicie przy—32° w prasce, a przy temperaturze oleju od—25° do—15°.

Otrzymano:

TABLICA 4

	%	Ciężar wł.	Temp. krzepn.
— gacz	54,5	0,850	+ 45°
— filtrat	45,5	0,854	— 18° płyn.

Po oddestylowaniu benzyny z filtratu otrzymano 42,9% redukatu o t.krzepn.—2°. Wynikałoby z tych doświadczeń, że benzyna lakowa w niskich temperaturach posiada duże zdolności rozpuszczania parafin. Przeprowadziliśmy wtedy szereg doświadczeń z tzw. „filtrem wgłębnym" naftalinowym, według metody wynalezionej przez inż. E. K a t z a[9]). Według tej metody naftalen krystalizowany wspólnie z rozcieńczonym naftą ciężkim olejem parafinowym, krystalizuje wspólnie z parafiną, a następnie przy filtracji w prasce tworzy filtr przestrzenny, ułatwiając ogromnie oddzielanie parafiny od ciężkich olejów smarowych.

D o ś w i a d c z e n i e III. Dla wypróbowania dodatku naftalenu opisany poprzednio rafinowany ciężki olej parafinowy rozcieńczyliśmy benzyną i dodaliśmy naftaliny w stosunku 40% wag. benzyny lakowej o c. wł. 0,790, 40% wag. oleju parafinowego rafinowanego, 20% wag. naftalenu. Po podgrzaniu do zupełnego rozpuszczenia składników, ochłodzono mieszaninę do —20°, przeprowadzając filtrację w sposób wyżej opisany, w prasce z chłodzonymi płytkami-duplikatorami, przy —30° w prasce; przy tym temperatura oleju doprowadzonego do praski podwyższyła się z —20° na —16°. Odprasowując przy ciśnieniu do 10 atm otrzymano: 56% gaczu, 44%, filtratu.

Po oddestylowaniu z filtratu benzyny z naftaliną, pod próżnią 3 mm otrzymano 40% redukatu w przeliczeniu na — filtrat o własnościach: C. wł. 0,949; *v*/50 26,8°E; *v*/98,9 3,17°E, I.*v*. 54, t. krzepn. —14°.

Z porównania rezultatów tych trzech doświadczeń nasuwają się wnioski, potwierdzające pracę inż. K a t z a, 1° że naftalen nie tylko może poprawiać proces krystalizacji parafiny, lecz jednocześnie może być doskonałym filtrem wgłębnym; 2° Przy filtracji w niskich temperaturach można otrzymać daleko idące odparafinowanie ciężkich olejów parafinowych. Oczywiście, iż przytoczone tu doświadczenia były wielokrotnie powtarzane i sprawdzane, a podane powyżej są traktowane jako przykłady.

D o ś w i a d c z e n i e IV. Dla skontrolowania działania innych rozpuszczalników przy filtracji w niskich temperaturach, na chłodzonych płytach-duplikatorach wypró-

[8]) Z. B i l u c h o w s k i i R. D o b r o w o l s k i: *O rafinacji parafiny siarczanem żelazowym.* Przemysł Chem. **18**, 309 (1934).

[9]) Inż. E. K a t z: *Nowe substancje w przemyśle naftowym.* Przemysł Chem. **18**, 409 (1934).

bowano skuteczność trójchloroetylenu, znanego powszechnie pod nazwą *tri*. Rafinowany olej parafinowy ciężki o podanych wyżej własnościach, rozcieńczono *tri* w stosunku: 37% oleju paraf. 63 % *tri*, ochłodzono do —22°, odfiltrowano przy —30° w prasce i otrzymano 47,3%—gaczu i 52,7%—filtratu.

Redukat w ilości 46,4% (na—filtrat) miał t. krzepn. —10°.

Należy zaznaczyć, że gacz był w zwartych plackach, odstawał doskonale od płócien i przy stosowaniu tego rozpuszczalnika nie wymagał zastosowania filtra wgłębnego.

D o ś w i a d c z e n i e V. Filtracja pozostałości w niskich temperaturach. Pozostałość z ropy borysławskiej odasfaltowana i odżywicowana za pomocą butano-metanu, pod ciśnieniem 80 atm[10]) miała następujące własności: C. wł. 0,893, $v/100$ 1,4°E, $v/50$, 2,7°E, t. krzepn. +35°, t. zapł. 138°, zaw. parafiny 26,7% o p. krzepn. 49°.

Z powodu stosunkowo dużej zawartości parafiny odprasowano ten materiał ochłodzony do —14° najpierw na ciepło, przy temp. praski +20° z dodatkiem 20% naftalenu.

Otrzymano:

TABLICA 5

	%	Ciężar wł.	Temp. krzepn.
+ gacz	40,4	0,928	+ 51°
+ filtrat	59,6	0,885	+ 16°

Plus filtrat rozcieńczono benzyną i zadano naftaliną do zupełnego rozpuszczenia się jej. Skład oleju zestawionego: +filtratu 50%, benzyny lakowej 33,3%, naftalenu 16,7%. Po schłodzeniu do —15° przefiltrowano w prasce oziębionej do —25°. Otrzymano:

TABLICA 6

	%	Ciężar wł.	Temp. krzepn.	$v/20$
— gacz	54,2	0,917	+ 57°	—
— filtrat	45,8	0,855	— 20° płyn.	1,45°

Po oddestylowaniu — filtratu z kolby w próżni 3 mm do 220° otrzymano redukatu 26,7% z filtratu tj. 18,4% w stosunku do pozostałości o własnościach: C. wł. 0,945; $v/100$ 3,62 I. V. 44, t. krzepn. —15°.

D o ś w i a d c z e n i e VI. Pozostałość Grabownicka.

Warstwa dolna pozostałości grabownickiej rafinowanej, z refrigeratora olejowego, po wymrożeniu metodą *coald settling* i po odpędzeniu rozpuszczalnika miała własności: C. wł. 0,906; $v/50$ 5,82; $v/100$ 1,75, temp. krzepn. +27°. Skład oleju zestawionego: 40% pozostałości — 40 benzyny lakowej— 20% naftaliny.

[10]) Pat. pol. 20607; Przemysł Chem. l. c.

Własności oleju zestawionego: C. wł. 0,879; $v/50$ 1,87, t. krzepn. +24°. Filtracja tak zestawionego oleju schłodzonego do temp. —21° przy temp. w prasce= —25°, dała wyniki:

TABLICA 7

	%	Ciężar wł.	Temp. krzepn.	$v/20$
— gacz	55,9	—	—	—
— filtrat	44,10	0,876	— 18 płyn.	1,4 °E

Po oddestylowaniu benzyny pod próżnią do 280° otrzymano 42% redukatu (na —filtrat, 46,2% na pozostałość) o własnościach: C. wł. 0,930, t. zapł. 214°; $v/50$ 13,16°E, $v/100$ 2,17°E; t. krzepn.—13°, L. gudr. 12.

Po wybudowaniu w *Polminie* destylacji rurowo-wieżowej dwu-stopniowej syst. F o s t e r-W h e e l e r, frakcje ropy borysławskiej (i ogólnie rop parafinowych) odpowiadające ciężkim olejom smarowym miały własności:

TABLICA 8

	Ciężar wł.	Temp. zapł.	Temp. krzepn.	$v/100$	zaw. asfaltu	% na ropę
Olej paraf. ciężki „P3"	0,924	253°	+ 46°	2,26 °E	0,022	ok. 8
Olej paraf. najcięższy „P4"	0,950	308°	+ 45°	5,76 °E	0,15	ok. 4

Wysokie zalety rektyfikacyjne i frakcjonujące tego systemu destylacji, jako też jej zachowawczość, nadają wysoką wartość otrzymywanym za pomocą tej destylacji frakcjom ciężkim rop parafinowych. Wskazują na to wysokie stosunkowo temperatury zapłonu i stosunkowo małe zawartości asfaltu twardego, którego zmniejszenie, powoduje lepszą krystalizację parafiny, co zresztą jest rzeczą ogólnie znaną.

D o ś w i a d c z e n i e VII. Frakcję „P3" przefiltrowano, rozcieńczając benzyną lakową i dodając naftaliny w stosunku: frakcji „P3" 45% wag., naftaliny 18% wag. benzyny lakowej 37% wag.; krystalizowano i chłodzono olej do temp.—17°, która stopniowo, przy zasilaniu praski, spadła do —8°. Praska miała temperaturę—21°. Olej złożony miał własności: C. wł. 0,882; $v/50$ 1,32; t. zapł. 53°; t. krzepn. +32° C; —gaczu otrzymano 38,3% — filtratu otrzymano 61,7%.

Po oddestylowaniu benzyny z —filtratu otrzymano 48% (na —filtrat) oleju (na pierwotną frakcję 65,8%;) o własnościach: C. wł. 0,941; t. zapł. 253°, $v/100$=2,68; $v/75$ = 6,45; $v/50$ = 24,44; $v/25$ = 163,83; Liczba gudr. 18; krzepn.— 12,5°. Krzywa wiskozy tego oleju podana wyżej. Gacz celem łatwego wydestylowania naftaliny rozcieńczono 100% benzyny lakowej i oddestylowano z parą wodną do 320° pod ciśnieniem normalnym. Otrzymano 44% pozostałości o t. krzepn. +57,2°. Pozostałość ta jest wybitnie krystaliczna, nadająca się do produkcji

wysokostygłych parafin, o czym podamy w następnej publikacji.

D o ś w i a d c z e n i e VIII. Frakcja „P4" należy do najcięższych frakcji rop parafinowych, z której należy też otrzymywać najcięższe oleje smarowe. To też i jej głębokie odparafinowanie może mieć poważne znaczenie. Frakcja ta o własnościach, które były podane w tablicy 8, została zestawiona w następujący sposób: „P4" 35% wag. benzyny lakow. 45% wag. naftaliny 20% wag.

Olej zestawiony miał własności: C. wł. 0,883; v/50 1,30; t. zapł. 50°; t. krzepn. 15°. Prasowany olej miał temperaturę od—12 do —9°; praska—17°. Otrzymano—filtratu 60% i —gaczu 40% na olej zestawiony. Po oddestylowaniu benzyny z naftaliną od —filtratu i —gaczu otrzymano:

TABLICA 9

	% na „P4"	C. wł.	v/100	temp. zapł.	temp. krzepn.
Koncentratu parafinowego	33,7	—	—	—	+55°
Oleju	66,3	0,961	6,77°E	295°	—1

Należy zauważyć, że przy tak wysokiej smarności stygność—1° może być wynikiem wysokiej wiskozy.

Na frakcji „P3" wypróbowano też ciężki rozpuszczalnik do filtracji w niskich temperaturach, tzw. *Dibenzol* (mieszanina 78% obj. dwuchloroetanu + 22% benzolu techn., opatentowany i stosowany przez firmę *Alfa-Laval* do wirówek[11]). Z *Dibenzolu* ta frakcja krystalizuje niezwykle dobrze,

D o ś w i a d c z e n i e IX. Po rozcieńczeniu frakcji „P3" *Dibenzolem* w stosunku wag. 1:3 i chłodzeniu do —20° przy —20° w prasce (temperatura pompowanego oleju przy końcu prasowania podwyższyła się do—15°) filtracja przebiegała niezwykle łatwo i z dużą szybkością. Ciśnienie na prasce podnoszono tylko do 6 atm jednak pomimo braku filtra wgłębnego olej od początku do samego końca był zupełnie klarowny. Otrzymano 82,8% —filtratu o zawartości 77,2% *Dibenzolu* i 17,2%—gaczu o zawartości 53,6% *Dibenzolu*. Gacz koloru jasno-żółtego, łuskowaty, bardzo dobrze odstający od płócien w postaci twardych placków. Po oddestylowaniu *Dibenzolu* z filtratu i gaczu otrzymano:

TABLICA 10

	% na olej parafin.	C. wł.	v/100°	t. zapł.	t. krzepn.
Koncentrat parafinowy	29,7	—	—	—	+56°
Olej	70,3	0,941	261°E	256°	—14 „

Chcąc wypróbować ten rozpuszczalnik (*Dibenzol*) na tym samym oleju „P3" w mniejszym rozcieńczeniu, ze względu na jego

[11]) Petroleum z. **34**, z. 10 (1938).

lotność i wysoką cenę, przeprowadzono filtrację tego oleju w rozcieńczeniu tylko 1:2. Otrzymano przy — 18° w prasce, olej o t.krzepn.—10° tj. mimo zmniejszenia ilości rozpuszczalnika o 33%, różnica między temperaturami schłodzenia i krzepnięcia oleju zamiast wynosić 6°, wynosiła 8°.

By otrzymywać jeszcze lepsze odolejenie parafiny przy tym doświadczeniu zastosowano płukanie gaczu, tj. po dojściu do ciśnienia na prasce 6 atm zaczęto pompować do praski ochłodzony *Dibenzol*. Oczywiście w miarę wypłukiwania oleju jego temp. krzepn. zaczęła nieco się podnosić. Gacz otrzymany w tym doświadczeniu miał t. krzepn. aż 58,5° i tak dalece był odolejony, iż po oziębieniu dał kryształy o charakterze igieł, wskazujące na to, że może być zdolny do pocenia. Jednak sprawa otrzymywania z ciężkich olejów parafinowych, ciężkich parafin i cerezyn stanowi kwestię odrębną, do której powrócimy w następnych publikacjach.

Przy osądzaniu przydatności metod odparafinowania olejów parafinowych bardzo ważną rzeczą jest różnica między temperaturą, do której olej jest chłodzony oraz osiągniętą t. krzepn. oleju odparafinowanego. Przy podawanej metodzie filtracji przez prasę z chłodzonymi płytami-duplikatorami decydującą pod tym względem jest temperatura w prasie, dlatego zestawiłem poniżej w tablicy te dane (tablica 11). Z zestawienia wyników tych doświadczeń nasuwają się następujące wnioski.

1. Przy odpowiednim doborze rozpuszczalnika, lecz z zastosowaniem filtra wgłębnego można przez filtrację w niskich temperaturach otrzymać z ciężkich olejów parafinowych, ciężkie oleje smarowe o niskich t. krzepnięcia, które obecnie są wymagane przez rynek.
2. Filtrację w niskich temperaturach można osiągnąć nie tylko chłodzeniem lokalu do niskich temperatur, lecz przez zastosowanie chłodzonych filtracyjnych płyt duplikatorów pomysłu autora artykułu.
3. Niska t. krzepnięcia oleju smarowego odparafinowanego za pomocą filtracji w niskich temperaturach przez prasy z chłodzonymi płytami-duplikatorami zależy:
   a) od rodzaju oleju filtrowanego
   b) od temperatury w prasie
   c) od rodzaju rozpuszczalnika i filtra wgłębnego.
4. Filtracja nawet w tak niskich temperaturach jak—20° przy zastosowaniu odpowiednich rozpuszczalników jak w doświadczeniach IX. lub rozpuszczalnika z filtrem wgłębnym jak w dośw. VII. daje tak dostateczne rozdzielenie parafiny i oleju, iż nie jest potrzebne stosowanie dwukrotne-

TABLICA 11.

Nr dośw.	Gatunek oleju pierw.	$v/100$ °E	Temp tłoczon. materiału ° od	Temp tłoczon. materiału ° do	Temp. praski °	Temp. krzepn. olejów odparaf. °	Różnica między stg. a temp. praski °	Rozpuszczalnik
I	Rafinowany dest. kotłowy	2.13°	— 14	— 9	— 19	+ 7	26	Benzyna lakowa
II	,,	,,	— 25	— 15	— 32	— 2	30	,,
III	,,	,,	— 20	— 16	— 30	— 14	16	Benzyna lak. + naftalina
IV	,,	,,	— 22	—	— 30	— 10	20	,,Trójchloroetylen"
V	Odasfaltow. pozost. borysł.	1.4°	— 15	—	— 25	— 15	·10	Benzyna lakowa + naftalina
VI	Rafinowana pozost. grabow	1.75°	— 21	—	— 25	— 13	12	,,
VII	Rurowo-wieżowy dest. (P_3) . . .	2.26°	— 17	— 8	— 21	— 12¹/₂	8,5	,,
VIII	Rurowo-wieżowy dest. (P_4) . . .	5.76°	— 12	— 9	— 17	— 1	16	,,
IX	Rurowo-wieżowy dest. (P_3) . . .	2.26°	— 20	— 15	— 20	— 14	6	Dwuchloroetan + benzol

go odolejenia (zimnego lub ciepłego) a wystarcza tylko jednorazowe zimne, by osiągnąć koncentraty parafinowe, które w innych sposobach osiąga się przez dwukrotny rozdział.

Wracając do teorii filtracji i jej podstawowego wzoru (14), a rozpatrując go w związku z wynikami powyżej podanych doświadczeń z tablicy 11, widzimy w jaki sposób szybkość *S* jest zwiększana w wypadku filtracji w niskich temperaturach.

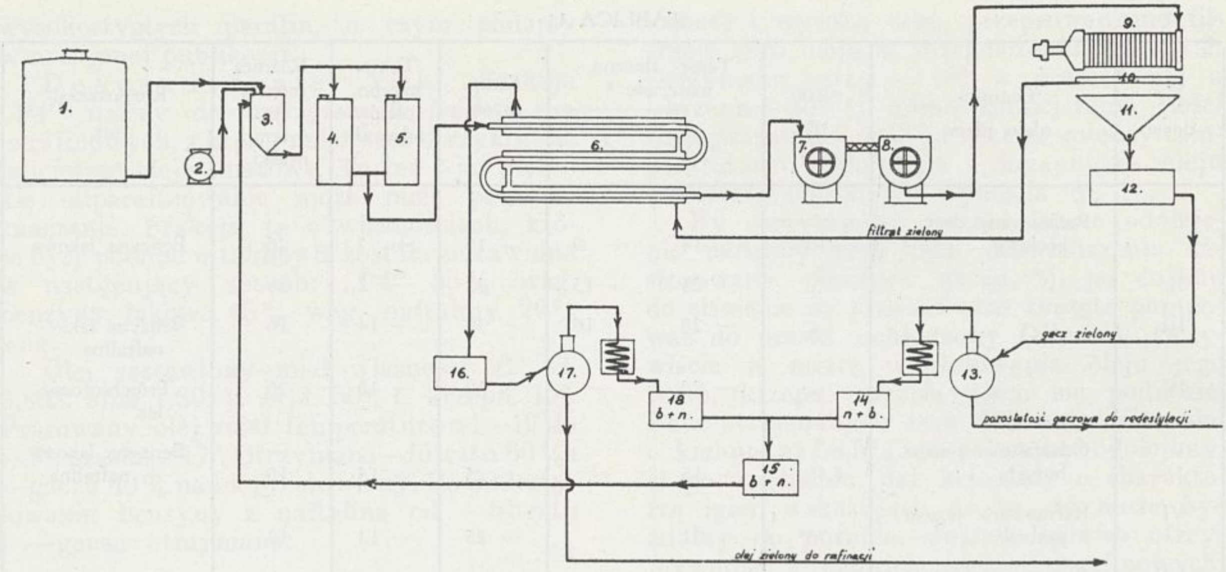
Mianowicie: wielkość *n* jest ta sama jak przy normalnej filtracji olejów, gdyż płótna filtracyjne są te same. Wielkość *F* zwiększa się albo przez polepszenie krystalizacji uwarunkowanej doborem gatunków oleju, lepszego selektywnego rozpuszczalnika i obniżeniem wiskozy rozpuszczalnika, które powodują zwiększanie wielkości kryształów, albo przez zastosowanie filtra wgłębnego. Ciśnienie *P* stosuje się w takich samych granicach, jak przy filtracji normalnej. Wielkość μ lepkość oleju, która przy filtracji w niskich temperaturach jest decydującą, przez zastosowanie rozpuszczalników tak silnie się obniża, że filtracja przebiega z szybkościami normalnymi dla filtracji olejów parafinowych, w wypadku *Dibenzolu* nawet znacznie szybciej.

Obniżenie wiskozy oleju przez rozpuszczalniki jest tak znaczne, że wielkości h= grubość warstwy osadu i koncentracja ciała stałego w oleju złożonym mają znaczenie stosunkowo małe. Naprzykład przy głębokości komór filtracyjnych 8 mm do 20 mm grubość warstwy osadu wpływa na szybkość filtracji bardzo mało, jak również stosowanie filtra wgłębnego naftalinowego w połączeniu z benzyną lakową nie wpływa prawie na jakość gaczu, przy głębokości komór 8—20 mm.

Zastanawiając się nad możliwością zastosowania filtracji na prasach z chłodzonymi płytami-duplikatorami nadmienię, że w tych zakładach, gdzie prasy filtracyjne już są, inwestycją by było tylko sporządzenie samych płyt duplikatorów, a dla firm i zakładów, d'a których płacenie opłat za licencje i drogie instalacje odparafinowujące zagraniczne jest niemożliwe, byłoby może nawet rozwiązaniem kwestii produkcji nisko-stygnących olejów smarowych. Dlatego załączam tu schemat* urządzenia filtracji w niskich temperaturach (rycina 6).

Podając pracę niniejszą do druku zaznaczam, iż jest ona streszczeniem wielu doświadczeń nad filtracją ciężkich olejów parafinowych i cel jej byłby osiągnięty w zupełności, gdyby chociaż w czymkolwiek przyczyniła się do trudnej, a ważnej i dla nas pilnej sprawy—produkcji olejów smarowych automobilowych i lotniczych o niskiej stygności.

Miło mi też złożyć moje gorące podziękowanie Firmie *Polmin* za umożliwienie przeprowadzenia doświadczeń oraz P. Dyr. Z. Biluchowskiemu, z którego cennych rad przy rozwiązaniu powyższych kwestii korzystałem. Serdecznie też dziękuję wszystkim pracownikom laboratoriów technicznego, badawczego i ciśnieniowego, jako też i oddziału parafinowego i warsztatów mechanicznych, którzy przy wykonaniu wie-



Rycina. 6. — 1. Zbiornik na olej parafinowy. 2. Młynek do naftaliny. 4. Agitator do mieszania. 4 i 5. Zbiorniki na mieszankę 6 Krystalizator rurowy Fahla. 7 i 8. Krystalizatory Handersona. 9. Prasa filtracyjna z chłodzonymi płytkami. 10. Ściek filtratu. 11. Ślimak transportowy — gaczu zielonego. 12. Topnik gaczu zielonego. 13. Kocioł do oddestylowania benzyny i naftaliny. 14 i 15. Zbiorniki na benzynę i naftalinę. 16. Zbiornik na filtrat zielony. 17. Kocioł do oddestylow. benzyny i naftaliny z filtratu zielonego. 18. Zbiornik na benzynę i naftalinę.

lu doświadczeń, określeń własności produktów i wykonaniu urządzeń półtechnicznych byli mi pomocni.

SUMMARY.

The theories of filtration of paraffin oils are presented. The effect of the following factors on the speed of filtration has been examinated: 1) pressure, 2) light surface, 3) surface of the smallest cross-section of the stream, 4) thickness of the layer of sediment and 5) viscosity of suspention according to the formula: $S \frac{n. F. P.}{8 \pi h \eta_0 / 1 + 4{,}5 \varphi)}$

Inasmuch as the main difficulty encountered in the filtration of paraffin oils at relatively low temperatures is caused by their rapidly increasing viscosity, certain solvents and naftaline were tried out, as filter aid. Lower temperature being produced in the press by cooling the filtration plate-duplicator of the author's design. By the use of this method high viscosity oils having a low settling point were obtained.

O środkach pieniących z żywic syntetycznych[1])

Sur les émulsionnants à base de résines synthétiques

T. DOMAŃSKI i B. GRYCZYŃSKI

Lignoza S. A., Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium

Nadeszło 1 października 1938

Pierwsze spostrzeżenia o możliwości wykorzystania żywic syntetycznych fenolowo-formalinowych produkcji *Lignozy S. A.* do syntezy środków pieniących, opublikowano już w Przemyśle Chemicznym[2]). Opisano tam próby sulfonowania rozmaitych żywic, przy czym badano zmiany warunków sulfonowania, obejmujące zarówno środek sulfonujący, jak i jego ilość oraz temperaturę reakcji. Obecne próby miały na celu uproszczenie metody syntezy, polegającej na sulfonowaniu żywic nowolakowych, przy czym udało się opracować warunki, które umożliwiły stosowanie technicznego kwasu siarkowego jako najtańszego środka sulfonującego oraz benzyny, zamiast CCl_4, jako medium.

Otrzymane na tej drodze produkty badano co do ich zdolności pianotwórczych, określając ich liczby pienienia oraz napięcie powierzchniowe w zależności od reakcji środowiska. Następnie wielkości te porównywano z analogicznymi liczbami innych środków pieniących.

W wyniku szeregu prób, w których uwzględniano zmianę warunków sulfonowania żywic syntetycznych w zależności od rodzaju, ilości kwasu i czasu sulfonowania, ustalono jako najlepsze—warunki następujące: 10 g żywicy *TKZ* o t. t. 85—86° roztartej i przesianej przez sito nr. 40, zalewano

[1]) Referowano na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie 29.VI—2.VII.1938.

[2]) Przemysł Chem. **22,** 82 (1938).

50 cm³ benzyny i przy ciągłym mieszaniu wkraplano 20 cm³ stęż. H_2SO_4; po pół godzinie całość rozcieńczano wodą do 250 cm³, sączono, oddzielano benzynę a roztwór wodny poddawano dalszym badaniom.

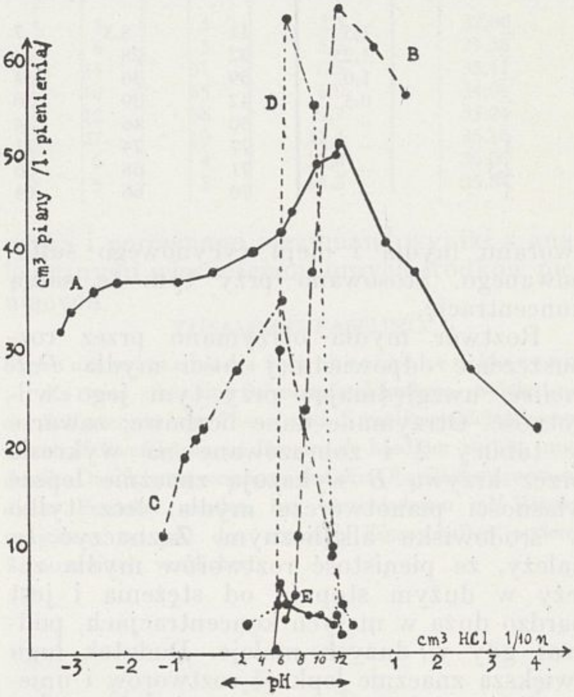
5 cm³ takiego roztworu rozcieńczano wodą do 40 cm³ i w cylinderkach miarowych na 100 cm³ po 20-krotnym wstrząsaniu określano ilość piany w różnych odstępach czasu. Pomiary takie powtarzano z roztworami o różnym odczynie, który zmieniano przez dodawanie w miejsce części wody—ługu sodowego względnie kwasu siarkowego. Sposób oznaczenia liczby pienienia w tych doświadczeniach oparto na pracy H e t z e r a[3]).

Każdorazowo odpowiednie roztwory poddawano pomiarom napięcia powierzchniowego, które oznaczano metodą kapilarną w 24⁰.

Wyniki omawianych pomiarów zestawione są w tablicy 1, z której widać, że żywica sulfonowana, badana w stężeniu 4,13% wykazuje własności pianotwórcze w środowisku zarówno kwaśnym jak i alkalicznym, przy czym maksimum występuje przy pH=12,3.

Zależność wielkości piany po 10 minutach od reakcji środowiska obrazuje wykres 1 (krzywa A).

Napięcie powierzchniowe w punkcie maksymalnym wyraża się liczbą 62,03 dyn/cm², w innych zaś punktach ulega jedynie nieznacznym zmianom co należy tłumaczyć tym, że otrzymane dane liczbowe są wypadkowymi układu wieloskładnikowego, gdyż w roztworze były: żywica sulfonowana, H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4, z których każdy wpływa na wielkość napięcia powierzchniowego.



Rycina 1.

Dla porównania tych liczb z analogicznymi wielkościami innych znanych środków pieniących przeprowadzono badania z roz-

³) Chemiker. Ztg. **57**, 715, 735 (1933).

⁴) Dane liczbowe pienienia oraz napięcia powiechniowego, zawarte w tablicy 1 oraz następnych są średnimi z kilku pomiarów.

TABLICA 1⁴)

Dla zmiany odczynu dodano 1 n NaOH cm³	Liczba pienienia po 1'	2'	3'	5'	10'	1 cm³ roztworu zużywa 0,09975 n HCl cm²	0,1013 n KOH cm²	pH	Napięcie powierzchniowe dyn/cm²
—	55	52	49	44	33	— 3,3	3,25	—	64,20
1	55	52	49	42	35	— 3,1	3,05	—	64,00
2,5	55	53	49	44	37	— 2,59	2,55	—	63,88
5	56	52	48	43	38	— 2,08	2,05	—	63,61
10	54	51	47	44	38	— 0,86	0,85	—	63,08
12,5	53	49	46	43	39	— 0,15	0,15	—	63,06
13,5	54	51	49	46	41	— 0,05	0,05	—	62,63
13,8	55	52	49	46	41	—	—	3,3	62,75
14	56	54	52	48	43	—	—	6,2	62,40
14,2	60	55	53	50	45	—	—	7,3	62,34
14,5	63	59	56	53	50	—	—	10,1	62,08
14,8	64	60	58	56	51	—	—	12,0	62,12
15	62	59	57	55	52	—	—	12,3	62,03
17,5	59	55	51	46	42	0,9	—	—	63,08
20	50	45	44	42	39	1,5	—	—	64,92
25	41	39	36	34	29	2,65	—	—	65,91
30	38	35	33	31	23	4,0	—	—	65,87
20⁵)	26	20	16	12	10	12,7	—	—	66,24
20⁶)	42	25	18	10	6	46,5	—	—	67,76

⁵) 20 cm³ 10%-go NaOH.

⁶) 20 cm³ 30%-go NaOH.

TABLICA 2

Dla żmiany odczynu dodano cm³		Liczba pienienia po					1 cm³ roztw. zużywa 0,09975 *n* HCl cm³	*p*H	Napięcie powierzchniowe dyn/cm²
1 *n* NaOH	0,2 *n* H_2SO_4	1′	2′	3′	5′	10′			
—	1,5	11	8,5	7	5,5	3,5	—	6,8	31,10
—	1,25	32	28	24	18	6	—	7,6	31,08
—	1,0	39	36	34	26	12	—	7,9	30,82
—	0,5	42	39	36	30	25	—	8,8	29,43
—	—	50	46	44	42	39	—	9,6	27,24
1	—	77	74	71	69	66	—	12,3	25,90
2,5	—	71	68	66	64	62	0,7	—	25,95
5	—	70	66	64	61	57	1,35	—	27,32

tworami mydła i oleju rycynowego sulfonowanego. Stosowano przy tym tę samą koncentrację.

Roztwór mydła otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości mydła *Palmolive,* uwzględniając przy tym jego wilgotność. Otrzymane dane liczbowe, zawarte w tablicy 2 i zobrazowane na wykresie przez krzywą *B* wykazują znacznie lepsze własności pianotwórcze mydła, lecz tylko w środowisku alkalicznym. Zaznaczyć tu należy, że pienistość roztworów mydła zależy w dużym stopniu od stężenia i jest bardzo duża w małych koncentracjach, podczas gdy w dużych maleje. Dodatek ługu zwiększa znacznie lepkość roztworów i uniemożliwia dalsze pomiary wskutek nieoddzielenia się piany. Obniżenie napięcia powierzchniowego jest znacznie większe niż analogicznie u żywicy sulfonowanej i wyraża się liczbą 25,9 dyn/cm².

Pomiary z olejem rycynowym sulfonowanym przeprowadzono na produkcie uzyskanym przez działanie 35 g stęż. H_2SO_4 na 100 g oleju, przy czym prowadzono reakcję bez chłodzenia przez dwie godziny [7]). Po pozostawieniu całości w spokoju przez trzy godziny, odważono odpowiednią ilość i rozpuszczono w wodzie. Przeprowadzając z tym roztworem analogiczne pomiary, uzyskano wyniki wyobrażone na wykresie 1 przez krzywą *C* i zawarte w tablicy 3. Wskazują one, że olej rycynowy sulfonowany sposobem wyżej opisanym pieni tylko w środowisku kwaśnym, najlepiej przy *p*H=6,5, lecz znacznie gorzej od żywicy sulfonowanej. W odczynie alkalicznym własności pieniące oleju rycynowego sulfonowanego zupełnie zanikają. Napięcie powierzchniowe roztworu oleju rycynowego sulfonowanego jest niższe od żyżywicy sulfonowanej, ale wyższe od mydła i wyraża się liczbą 35,02 dyn/cm².

Przeprowadzono również pomiary z olejem tureckim obojętnym *TL* 50 firmy *Kijewski, Scholtze i Ska,* które są ujęte w tablicy 4 i przedstawione na wykresie przez krzywą *D*. Środek ten pieni bardzo silnie, ale w wąskim zakresie i obniża napięcie powierzchniowe w takim samym stopniu, jak olej rycynowy sulfonowany przez nas. Próby natomiast przeprowadzone z olejem zobojętnionym *TL* 80 tej samej firmy wykazały bardzo małą trwałość piany, co zaznaczono jedynie na wykresie przez krzywą *E*.

Reasumując powyższe wyniki stwierdzić należy przewagę zdolności pianotwórczej mydła nad żywicą sulfonowaną, która natomiast góruje nad mydłem swoim szerszym zakresem pienienia, bo obejmującym zarówno środowisko kwaśne jak i alkaliczne. Zdolność pienienia rycyny sulfonowanej jest

[7]) Ullman—Encykl. techn. Chemie IX, 802, wyd. II 1932.

TABLICA 3

Dla zmiany odczynu dodano cm³		Liczba pienienia po					1 cm³ roztw. zużywa		*p*H	Napięcia powierzchniowe dyn/cm²
1 *n* NaOH	0,2 *n* H_2SO_4	1′	2′	3′	5′	10′	0,09975 *n* HCl cm³	0,1013 *n* KOH cm³		
—	20	32	22	19	17	12	— 1,21	1,2	—	35,94
—	10	47	38	30	24	20	— 0,76	0,75	—	35,88
—	5	51	42	34	26	22	— 0,51	0,50	—	35,50
—	2,5	59	50	42	32	23	— 0,36	0,35	—	35,57
—	—	71	65	60	51	29	—	—	1,9	35,12
1	—	72	67	64	55	36	—	—	6,5	35,02
1,5	—	83	70	46	17	11	—	—	11,4	35,78
2,5	—	87	62	24	6	5	—	—	12,3	36,12
5	—	75	33	13	5	3	0,2	—	—	36,08

TABLICA 4

Dla zmiany odczynu dodano cm³		Liczba pienienia po					pH	Napięcie powierzchniowe dyn/cm²
1 *n* NaOH	0,2 *n* H_2SO_4	1′	2′	3′	5′	10′		
—	2,5	15	8	6	5	3	2,5	37,60
—	1	15	11	9	8	5	5,8	37,35
—	0,5	45	40	36	34	31	6,3	35,11
—	—	83	78	73	70	65	6,9	34,98
0,1	—	86	82	76	72	56	9,7	35,24
0,5	—	87	75	45	27	10	11,4	35,16
1	—	86	67	33	6	4	11,8	36,00
2,5	—	84	64	30	5	2	12,2	35,84

bardzo różna i ograniczona wąskim zakresem co obrazują krzywe *C*, *D* i *E*.

Streszczenie.

Opracowano prostszą metodę otrzymywania środków pieniących z żywic syntetycznych fenolowo- i krezolowo-formalinowych, opartą na stosowaniu kwasu siarkowego, jako środka sulfonującego i benzyny, jako medium. Zbadano zdolność pienienia i napięcie powierzchniowe otrzymanych produktów w zależności od kwasowości środowiska i porównano otrzymane wyniki z analogicznymi własnościami innych środków pieniących.

ZUSAMMENFASSUNG.

Schaummittel aus synthetischen Harzen.

Es wird über eine Schaummittelsynthese, welche auf der Sulfurierung von Phenol-und Kresolformaldehydharzen mittels Schwefelsäure in Benzin als Medium beruht, mitgeteilt. Das Schaumvermögen und die Oberflächenspannung dieser Produkte wurden bei verschiedenen *p*H-Werten gemessen und mit den analogen Eigenschaften anderer Schaummittel verglichen.

O destylacji drewna wobec oleju mineralnego

Sur la distillation du bois en présence d'une huile minérale

W. DOMINIK

Zakład Chemii Nieorganicznej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego

Nadeszło 18 października 1938

Ciepło zwęglania drewna wynosi według Klasona dla drewna brzozy przy ośmiogodzinnym czasie rozkładu +258,8 kal. W niniejszej pracy podane są wyniki prób, jakie w związku z tym przeprowadziliśmy celem usunięcia niekorzystnego oddziaływania wydzielanego ciepła na wydajność kwasu octowego.

Pierwsze sprawozdania na ten temat były ogłoszone w Publikacjach Zakładu Chemii Nieorganicznej S.G.G.W.[1,2]) w r. 1935 oraz w pat. pol. 25309 [3]).

Efekt cieplny wyzwalający się podczas procesu egzotermicznego musi niewątpliwie wywołać miejscowe przegrzanie, osiągające bardzo znaczne różnice temperatur. Jeżeli założymy, że w chwili rozpoczęcia się reakcji egzotermicznej drewno jest jeszcze nienaruszone a tylko całkowicie pozbawione wilgoci, możemy według zasady Naumanna i Koppa wyliczyć ciepło właściwe tego materiału a więc i zwyżkę temperatury, jakiej się należy spodziewać. Przyjmując skład drewna C=50% H=6% i O=44% oraz ciepło atomowe w ciałach stałych dla węgla 1,8 dla wodoru 2,3 i dla tlenu 4,0, można wyliczyć, że ciepło właściwe drewna suchego wynosi 0,3196. Stąd możnaby wnioskować, że miejscowa zwyżka temperatury mogłaby osiągać wartość

$$t_2 - t_1 = \frac{258,8}{0,3196} = 809^0 .$$

Ażeby tego uniknąć należałoby mieć możność oddania tego ciepła na rzecz odpowiedniej ilości substancji, rozmieszczonej równomiernie w masie drzewnej, poddawanej zwęglaniu.

[1]) W. Dominik. *Destylacja drewna w środowisku pynnym.* Warszawa 1935

[2]) J. Pohoska. *Frakcjonowana sucha destylacja drewna brzozowego.* Warszawa. 1935.

[3]) W. Dominik. *Sposób destylacji drewna.* Warszawa, 1937.

Schwalbe[4]) ze swymi współpracownikami próbuje osiągnąć korzystniejszy przebieg destylacji drewna przez tzw. zwęglanie na mokro (Nassverkohlung) tj. ogrzewanie rozdrobnionego drewna pod ciśnieniem 10 atm. (180°) w zakwaszonym stężonym wodnym roztworze chlorku wapnia albo chlorku magnezu. Wydajność kwasu octowego wzrasta w tych warunkach o kilkadziesiąt procent w porównaniu ze zwykłym sposobem destylacji, ale użycie ciśnienia oraz roztworów solnych, zanieczyszczających węgiel drzewny jest tu wielką niedogodnością.

Ażeby opanować zagadnienie wszechstronnie, rozpatrzono możliwość zastosowania przeróżnych środowisk destylacji. Porównanie własności termicznych różnych substancyj doprowadziło do wniosku, że jedynie wysokowrzące związki organiczne, nierozpuszczalne w wodzie mogą być brane w rachubę jako substancje, wobec których możnaby destylację przeprowadzać z pożądanym skutkiem. Np. wysokowrzące węglowodory wchodzące w skład oleju gazowego mają ciepło parowania około 60 kal/g i równocześnie ciepło właściwe ok. 0,5 kal/gram i stopień Celsiusza. Dodając takiej substancji, której punkt wrzenia znajdowałby się nie niżej od temperatury egzotermicznego rozkładu drewna, moglibyśmy regulować maksymalną podwyżkę temperatury. Oczywiście, ta podwyżka byłaby funkcją ilości dodatku, przypadającej na jednostkę masy drewna, a równocześnie zależałaby od prężności pary dodatku. Gdyby dodatek wrzał ściśle przy temperaturze doświadczenia t_1, przy której następuje egzotermiczny rozkład drewna, wtedy przy dostatecznej ilości wrzącego płynu nie byłoby w ogóle żadnej podwyżki temperatury. Jeżeli ciepło parowania wynosi 60 kal/g musiałoby być na 1 g drewna przynajmniej 258,8:60=4,31 g dodatku, ażeby całkowicie pochłonąć ciepło rozkładu.

Jeżeli zaś przyjmiemy, że substancja dodana jest praktycznie biorąc nielotna i posiada ciepło właściwe 0,5, w takim razie byłoby po dodaniu a g, tej substancyj na 1 g drewna:

$$t_2 - t_1 = \frac{258{,}8}{0{,}32+0{,}5\,a}$$

przy założeniu, że ciepło właściwe drewna i jego produktów rozkładu jest jednakowe. Np. aby t_2-t_1 nie było większe niż 100°, musiałoby być

$$\frac{258{,}8}{0{,}32+0{,}5\,a} \leqslant 100 \text{ i } 2{,}588 - 0{,}32 \leqslant 0{,}5\,a$$

a więc $a \geqslant 4{,}536$ g.

W rzeczywistości wchodzą w rachubę obie wymienione możliwości, a mianowicie każda w pewnym określonym stopniu. Poza tym mogą one obie tylko o tyle skutecznie oddziaływać, o ile rozmieszczenie cieczy w ulegającym rozkładowi drewnie jest równomierne. Może również poprawiać sytuację dobre przewodnictwo cieplne oraz duża szybkość dyfuzji użytej cieczy. Wszystkie te czynniki mogą tym łatwiej być należycie wyzyskane im drewno jest bardziej rozdrobnione, a także im bardziej jest porowate z natury. Z drugiej strony jednak trzeba stwierdzić, że im większe rozdrobnienie drewna tym mniejsza jest obawa złych skutków miejscowego przegrzania, gdyż otaczająca destylującą część drewna atmosfera gazowa w wysokim stopniu spełnia rolę przenośnika ciepła. Gazy mogą spełniać tę rolę oczywiście tym lepiej im większe jest ich ciepło właściwe, a zarazem im większe jest ich przewodnictwo cieplne. Ze względu na duże przewodnictwo cieplne rolę taką mógłby szczególnie dobrze spełniać wodór, który jednak jest stosunkowo drogi. Natomiast z uwagi na dużą pojemność cieplną bardzo skuteczna jest jak wiadomo para wodna[5]), która znów ma tę wadę, że rozcieńcza produkty destylacji, obniżając przez to ich wartość.

Z tych powodów nie udało się dotąd znaleźć technicznego rozwiązania suchej destylacji drewna w strumieniu gazów, któreby miało druzgocącą przewagę nad starym sposobem destylacji.

Destylację drewna w oleju mineralnym zgłosili do ochrony patentowej w Stanach Zjednoczonych Egloff i Benner.[6]) Jednakowoż celem ich nie było usunięcie wysuniętych na wstępie niniejszego referatu trudności, a tylko podwójne wyzyskanie ciepła użytego do rozkładu (cracking) ciężkich olejów ropnych. To też metoda Egloffa i Bennera, nie uwzględniająca korzyści, spodziewanych z przytłumienia ciepła rozkładu drewna i przeprowadzana w zbyt wysoko ogrzanym oleju nie daje innych zysków poza oszczędnością cieplną.

Jeżeli jednak zwęglanie drewna przeprowadza się w oleju mineralnym ogrzanym tylko do dwustukilkudziesięciu stopni Celsiusza, to destylacja taka daje przy większych rozmiarach destylowanych kawałków drewna widoczne korzyści w porównaniu z destylacją w gazie. Korzyści te maleją w miarę zwiększenia stopnia rozdrobnienia, lecz nawet w wielkim rozdrobnieniu pewne

[4]) Schwalbe i Neumann. Z. angew. Chem. **48** 207 (1935) i dawniejsze prace Schwalbego.

[5]) Wislicenus i Büttner. Z. angew. Chem. **40**, 1500 (1927) i **41**, 1912, (1928).

[6]) Pat, amer 1859292 (1932).

korzystne działanie jest widoczne jak to wynika z porównania destylacji cienkich płytek sosnowych w wymiarach 3·20·20 mm w warunkach zwykłych względnie w nafcie. Średnie wyniki z tych destylacji podaje następująca tablica 1.

TABLICA 1

100 g suchej subst. sosny	Destyl. sucha	Destyl. z naftą
Gazu	53,2 l	50,7 l
Węgla	31,0 g	29,3 g
Smoły	11,9 cm³	4,1 cm³
Destylatu wodnego	44,7 ,,	48,6 ,,
Kwasu octowego	4,96 g	5,14 g

Przy użyciu większych kawałków drewna różnica między wynikami destylacji w oleju a destylacji zwykłej jest znacznie widoczniejsza. Drewno sosnowe w kawałkach o rozmiarach 25·40·150 mm dało w porównawczych destylacjach w oleju 5,03% kwasu octowego licząc na suchą masę podczas, gdy w zwyczajnej destylacji otrzymano z podobnych kawałków 3,78% zaś ze zwykłych dużych szczap 2,97% kwasu. Destylacja szczap bukowych dała w większej próbie (po 200 kg drewna) 7,0% kwasu octowego przy destylacji w oleju. Przy zwykłej destylacji, przeprowadzonej w tej samej aparaturze z takim samym drewnem otrzymano tylko 4,8% kwasu. Gdy te same szczapy rozdrabniano na cieńsze o grubości nie przekraczającej 5 cm otrzymano w większej ilości destylacji w oleju średnio 8,5% kwasu octowego, licząc na suchą substancję. Z tego około 0,4% odrzucono w postaci destylującego na samym początku 1—3%-owego octu.

Wyniki tych destylacji podane są poniżej. Destylację przeprowadził inż. Tadeusz Kędziora z Instytutu Badawczego Lasów Państwowych na aparaturze, zbudowanej na terenie S.G.G.W. z funduszu I. B. L. P.

TABLICA 2

Wyniki destylacji drewna bukowego w oleju mineralnym
Namiar za każdym razem 150 kg drewna

Nr.	Otrzymano węgla	Zebrano wodnego destylatu	Odrzucono słabego destylatu	Zebrano kwasu octowego	Stężenie zebranego destylatu
1	37 kg	65,8 kg	17,5 kg	10,8 kg	164 g/l
2	38,5 ,,	65,6 ,,	17,3 ,,	9,8 ,,	159 ,,
3	36,2 ,,	64,5 ,,	18,5 ,,	9,9 ,,	164 ,,
4	39,0 ,,	67,5 ,,	16,7 ,,	9,5 ,,	149 ,,
5	36,7 ,,	64,3 ,,	16,5 ,,	8,8 ,,	145 ,,
6	40,3 ,,	65,0 ,,	17,5 ,,	8,4 ,,	137 ,,
7	40,3 ,,	65,5 ,,	17,0 ,,	9,4 ,,	152 ,,
8	40,3 ,,	64,4 ,,	16,2 ,,	9,3 ,,	153 ,,
9	40,3 ,,	66,5 ,,	16,4 ,,	9,4 ,,	152 ,,
10	39,2 ,,	60,0 ,,	16,8 ,,	9,0 ,,	158 ,,
11	38,2 ,,	56,3 ,,	15,0 ,,	8,3 ,,	158 ,,
12	39,2 ,,	61,0 ,,	11,3 ,,	9,1 ,,	157 ,,
13	39,2 ,,	66,0 ,,	11,0 ,,	10,0 ,,	159 ,,
14	39,2 ,,	65,0 ,,	11,0 ,,	9,7 ,,	159 ,,
15	39,2 ,,	64,0 ,,	10,0 ,,	9,7 ,,	160 ,,
16	39,2 ,,	66,5 ,,	10,0 ,,	10,0 ,,	160 ,,
17	39,2 ,,	66,5 ,,	10,0 ,,	9,8 ,,	155 ,,
18	44,0 ,,	66,0 ,,	10,0 ,,	10,0 ,,	160 ,,
19	44,0 ,,	64,0 ,,	10,0 ,,	9,7 ,,	161 ,,
20	42,0 ,	65,0 ,,	10,0 ,,	9,9 ,,	162 ,,

Przy końcu musiano uzupełnić 38 litrów oleju tj. strata wyniosła 1,3 l na 100 kg drewna.

Wyników destylacji w oleju dla drewna sosnowego na większą skalę jeszcze nie posiadam. Będą one do dyspozycji w najbliższym czasie.

Oczywiście ważną rzeczą jest nie tylko zwiększenie wydajności kwasu octowego, ale i fakt, że destylat zawiera ten kwas w znacznie większym stężeniu, niż przy zwyczajnej destylacji. Stężenie to jest zależne od wydajności samego kwasu i zmienia się z wymiarami szczap. Z prac studenckich wykonanych w S.G.G.W. można dla kostek drewnianych o zawartości 11% wilgoci i o rozmiarach 2·2·2 cm zestawić następujące stężenia octu drzewnego otrzymywanego przez destylację w oleju:

gatunek drewna	stężenie destylatu	wydajność kwasu na suchą subst.
grab	190 g/l	10,7%
brzoza	190 ,,	10,7%
buk	170 ,,	9,7%
wierzba	120 ,,	6,6%
sosna	90 ,,	5,0%
bambus (cieńszy)	120 ,,	6,6%

Z prac Klasona wynika, że przy szybkim usuwaniu destylatów (duże vacuum) otrzymuje się dużo kwasu mrówkowego w destylacie. Można było się obawiać, że przy destylacji w środowisku płynnym zwiększenie wydajności należy położyć przede wszystkim na karb kwasu mrówkowego. Okazało się jednak, że tak nie jest. Analiza destylatu wykazała, że kwas mrówkowy stanowi tylko 4,6% ogólnej ilości kwasów.

Ogólny obraz destylacji w oleju przedstawia się w ten sposób, że naprzód odchodzi woda, potym destyluje olej ze stężonym wodnym roztworem kwasu octowego, alkoholu metylowego i innych substancji. Około 270—290° zaczynają się również wydzielać gazy, które coraz silniej porywają ze sobą olej tak, że przy końcu destylacja przebiega już w zwykły sposób, jak gdyby oleju w ogóle nie użyto. Gdy destylację przerwiemy przy 400° węgiel już jest pozbawiony oleju. Ilość wydzielonego gazu jest zależna od końcowej temperatury, ale jest naogół mniejsza niż przy zwyczajnej suchej destylacji.

Zużycie ciepła przy tych destylacjach nie było podczas destylacji w oleju większe niż przy destylacji bez oleju. Było ono jednak absolutnie biorąc dość duże. Na 100 kg drewna zużywano średnio 50 kg węgla opałowego.

Uzyskane dotąd wyniki destylacji drewna w oleju mineralnym są jeszcze zbyt skąpe, aby można ocenić wartość tej metody. Spodziewać się jednak można, że ze względu na zwiększoną wydajność kwasu octo-

wego sposób ten może mieć znaczenie przemysłowe.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber die Destillation des Holzes mit einem Mineralöl.

Die Versuche haben ergeben, dass die Destillation des Holzes in einem hochsiedenden Mineralöl z. B. Gasöl bedeutend höhere Ausbeuten an Essigsäure und höhere Konzentration des Holzessigs liefert, als die gewöhnliche trockene Destillation.

Die Essigsäureausbeute betrug bei halbtechnischen Versuchen mit zerkleinerten Buchenholz 8,5% auf die Trockensubstanz gerechnet. Die Mineralölverluste sind gering 1,2% berechnet auf die Masse des verarbeiteten Holzes. Die Holzkohle, welche nach dem Abtreiben des Oeles hinterbleibt ist von guter Beschaffenheit.

In der ersten Phase der Destillation entstehen keine Gase, welche erst gegen Ende des Processes in grösserer Menge auftreten und das Abtreiben der letzten Anteile des Oeles bedeutend erleichtern.

Institut f. anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen Hauptschule in Gemeinschaft mit dem Forschungs-Institut der Staatlichen Forstverwaltung. Warszawa.

O otrzymywaniu mrówczanu amonu

Sur la production du formiate d'ammonium

W. DOMINIK i J. POHOSKA

Zakład Chemii Nieorganicznej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego

Nadeszło 18 października 1938

W pracy, jednego z nas p.t. „O możliwości otrzymywania szczawianu amonu dla celów nawozowych [1]), wyrażono wątpliwość, czy mrówczan amonu mógłby wchodzić w rachubę, jako ewentualny nawóz azotowy, gdyż jego duża rozpuszczalność a nadto znaczna prężność pary obydwuch składników stanowią do tego poważną przeszkodę.

W związku z tym autor doszedł do przekonania, że dla zastąpienia siarczanu amonu, którego wady są powszechnie znane, mógłby się raczej nadawać szczawian amonu. W cytowanej publikacji wskazano zespół metod, które przypuszczalnie mogłyby pozwolić na dostatecznie tanią fabrykację tej soli. W innych pracach[2,3]) wykazano, że poszczególne fazy wyrobu szczawianu amonu przez mrówczan i szczawian potasu dają się zrealizować bez szczególnych trudności.

T. Nowicki[4]) rozważał też możliwość dochodzenia do szczawianu amonu przez stapianie trocin i przeróbkę otrzymanego szczawianu potasu na szczawian amonu.

W międzyczasie obserwowaliśmy własności mrówczanu amonu, przy czym stwierdziliśmy, że higroskopijność jego nie jest znów tak wielka, ażeby w takim zespole soli jak saletra wapniowa lub saletra sodowa miała dyskwalifikować go jako nawóz azotowy.

W związku z tym dojrzało przekonanie, że jeżeliby się przy otrzymywaniu mrówczanu amonu dało uniknąć strat amoniaku, wynikających ze znacznej przy 100° prężności pary oraz z bądź co bądź dużego przypuszczalnie stopnia hydrolitycznego rozpadu tej soli, to sprawa zastosowania tego związku do celów nawozowych mogłaby być aktualna.

Sposób otrzymywania mrówczanu amonu musiałby się wyrażać następującym zespołem równań, względnie czynności:

1) $Ca(OH)_2\ aq + 2CO = Ca(HCO_2)_2\ aq$

2) $Ca(HCO_2)_2\ aq + (NH_4)_2CO_3 = $
$= CaCO_3 + 2NH_4HCO_2\ aq$

3) Podgęszczanie i krystalizacja mrówczanu amonu z wodnego roztworu.

Bezpośrednia synteza z wodnego amoniaku i tlenku węgla byłaby trudniejsza w realizacji ze względu na małą zasadowość amoniaku przy wyższych temperaturach oraz ze względu na konieczność stosowania wyższych ciśnień niż przy użyciu wapna.

Raczej mogłaby się okazać godną uwagi taka modyfikacja przytoczonego zespołu równań, w której wapń byłby zastąpiony strontem. Wodorotlenek strontu jest na gorąco łatwo rozpuszczalny w wodzie, a więc wiązanie tlenku węgla zachodziłoby w nim szybciej niż w wodorotlenku wapnia.

Oczywiście węglan strontu musiałby być przerabiany przez prażenie z powrotem na tlenek, co jednak technicznie nie przedstawia trudności, gdyż proces ten w cukrownictwie był z powodzeniem stosowany przy przeróbce melasu.

Że zagadnienie zastąpienia siarczanu amonu solą amonową jakiegoś kwasu organicz-

[1]) W. Dominik. Roczniki nauk roln. i leśn. (1929).

[2]) W. Dominik i Janczakówna. *Przyczynki to poznania przemiany mrówczanu na szczawian potasowy.* Roczniki chem. 11, 746, (1931).

[3]) W. Dominik i J. Bartkiewiczówna. *O krystalizacji szczawianu amonu z roztworów wodnych, zawierających jony potasowe.* Roczniki chem. 1 795 (1931).

[4]) T. Nowicki. *Możliwość użycia trocin drzewnych w Polsce do wyrobu szczawianu amonu.* Las Polski 3, (1930).

nego nie jest odosobnionym wymysłem, nie mającym uzasadnienia gospodarczego, wynika to z publikacji B. Q. Browna i F. R. Reida[5]), która ukazała się już po ukończeniu naszej pracy. Niezależnie od wspomnianej publikacji były zapoczątkowane w porozumieniu z nami badania nad użytecznością nawozową mrówczanu amonu w Zakładzie prof. M. Górskiego, przy udziale inż. Salcewicza, których wyniki, zakomunikowane nam przed opublikowaniem, uważaliśmy za wystarczająco korzystne, ażeby kontynuować nasze obserwacje nad otrzymywaniem tej soli.

Celem naszej pracy było stwierdzenie, czy wymienione poprzednio fazy otrzymywania mrówczanu amonu nie nastręczają nieprzewidzianych technicznych trudności.

Co do samego wiązania tlenku węgla przez wodorotlenek wapnia czy też strontu uważaliśmy przeprowadzanie prób za zbyteczne, gdyż ten proces jest fabrycznie stosowany w stosunku do $Ca(OH)_2$[6]) zaś przy użyciu wodorotlenku strontu może zachodzić tylko łatwiej.

Druga faza procesu tj. odpowiadająca równaniu (2) też właściwie żadnych wątpliwości nie nasuwa. W przemyśle stosuje się na wielką skalę reakcję

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4,$$

opisaną szczegółowo przez jednego z nas[7]), następnie zaś przez B. Neumanna[8]) przy czym reakcja ta posiada z interesującą nas w tej chwili podwójną wymianą dużo podobieństwa, a poczynione w wymienionych pracach spostrzeżenia można spożytkować w całości przy otrzymywaniu roztworów mrówczanu amonu. W tym ostatnim przypadku warunki reakcji są jeszcze korzystniejsze, gdyż rozpuszczalność mrówczanu wapnia jest znacznie większa niż rozpuszczalność siarczanu wapnia. Należy się więc spodziewać szybszego ukończenia podwójnej wymiany w przypadku wyjścia ze stałego mrówczanu wapnia, niż gdy się wychodzi z siarczanu wapnia.

I rzeczywiście okazało się, że przy wstrząsaniu stałego mrówczanu wapnia tak w 3 n jak i w 6 n roztworach węglanu amonu osiągano w ciągu 40 minut przy zwyczajnej temperaturze 100% mrówczanu w roztworze, jak to widać z następującego zestawienia:

	Roztwór trójmolowy	Roztwór sześciomolowy
po upływie minut	Koncentracja roztworu mrówczanu amonu	
10	2,82 n	5,91 n
40	2,86 n	6,00 n

Proces podgęszczania otrzymanego w ten sposób roztworu wodnego mrówczanu amonu mógł nasuwać większe wątpliwości z powodu hydrolitycznego rozpadu soli amonowej słabego kwasu na wolny kwas i na amoniak. Aby ustalić ten stopień rozpadu, wykonano szereg destylacyj wodnych roztworów mrówczanu amonu o różnych stężeniach przy różnych temperaturach wrzenia tj. pod różnymi ciśnieniami. Oddestylowywano około 5—6% próbki i poddawano analizie tak destylat jak i pozostałość. Odbieralnik chłodzono lodem aby możliwie ograniczyć straty amoniaku. Wyniki destylacyj roztworów 6, 4 i 2-molowych widać w poszczególnych zestawieniach.

Obj. początkowa w cm³	Ciśnienie w mm Hg	Temperatura destylacji	Zebrano gramów destylatu	Stężenie w destylacie HCOOH	Stężenie w destylacie NH_3
Roztwór sześciomolowy:					
250	530	93,5°	12,05	0,084n	4,34n
250	360	84,0,,	12,00	0,063n	3,40n
100	240	75,5,,	4,10	0,057n	3,43n
250	150	65,5,,	13,10	0,035n	1,82n
250	90	55,5,,	12,45	0,022n	1,35n
100	60	46,5,,	5,80	0,016n	1,35n
Roztwór czteromolowy:					
100	530	93,0°	5,85	0,062n	2,19n
100	360	83,5,,	5,50	0,054n	2,36n
100	240	76,0,,	6,00	0,047n	1,88n
100	90	57,0,,	6,15	0,063n	0,93n
100	60	46,5,,	6,40	0,019n	0,67n
Roztwór dwumolowy:					
100	240	73,5°	5,80	0,063n	0,91n
100	150	65,5,,	5,80	0,041n	0,90n
100	60	47,5,,	5,35	0,017n	0,58n
100	30	36,5,,	5,20	0,013n	0,10n

Z powyższych destylacyj widać wyraźnie, że amoniaku przechodzi z destylatem znacznie więcej niż kwasu, ale że im mniejsze ciśnienie pod którym się destylację przeprowadza, tym mniejsze procentowo są straty obydwóch składników. We wszystkich wypadkach następuje znaczne zakwaszenie pozostałości, co jednak nie wpływa na jakość kryształów, wydzielanych z takiego roztworu. Kryształy, wydzielane z pozostałości są obojętnym mrówczanem amonu. Interesujące było stwierdzić ile procent składników soli oddestylowuje zanim pozostałość doprowadzi się do stanu nasycenia względnie do stanu zbliżonego.

[5]) Soil Sci., **43**, 341—346 (1937).

[6]) Pat. niem. 383538 oraz F. Fischer i A. Philippowich. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. **6**, 366, (1921).

[7]) W. Dominik. *Otrzymywanie* $(NH_4)_2SO_4$ z $(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4$. Przemysł Chem. **4**. ab (1920).

[8]) B. Neumann. Z. angew. Chem. **34**. 441 (1921).

Widać to z destylacyj, uwidocznionych poniżej:

Roztwór sześciomolowy: Objętość początkowa 100cm³.

Ciśnienie w mm Hg	Zebrano destylatu w gramach	Zabrano równoważników w destylacie		Zostało równoważników w pozostałości	
		HCOOH	NH_3	HCOOM	NH_3
350	56,30	0,169	0,849	5,955	5,122
90	58,30	0,155	0,505	5,630	4,908

Roztwór 6-molowy destylowano tam aż do utraty około 60% objętości. Straty amoniaku obracały się w wysokości 10—16% pierwotnej ilości zaś straty kwasu wynosiły 3—4%.

W szeregu destylacji można było się przekonać, że cały kwas można było odnaleźć w destylacie, amoniak zaś uchodził dalej. Z destylacyj zestawionych poniżej wynika, że po wstawieniu płuczki kwaśnej poza odbieralnikiem udawało się zebrać cały oddestylowany amoniak, przy czym w takiej płuczce już najczęściej nie było w zupełności kwasu mrówkowego, chyba przy destylacji pod bardzo niskimi ciśnieniami.

Ciśnienie w mm Hg	Zebrano równoważników w destylacie		Zostało równoważników w pozostałości		Zebrano równoważników w płuczce z kwasem	
	HCOOH	NH_3	HCOOH	NH_3	HCOOH	NH_3
Roztwór sześciomolowy: Objętość początkowa 100 cm³						
530	0,186	0,850	5,836	5,122	0,0	0,0
90	0,166	0,740	5,760	4,938	0,005	0,148
Roztwór czteromolowy: Objętość początkowa 100 cm³.						
530	0,094	0,529	3,893	3,303	0,0	0,0
90	0,156	0,364	3,860	3,319	0,0	0,106

Widać z powyższego, że straty kwasu można ograniczyć, przeprowadzając destylację wobec nadmiaru amoniaku, amoniak zaś można schwytać, płucząc nieskondensowany destylat kwaśnym roztworem, np. ługiem pokrystalicznym od krystalizacji mrówczanu amonu.

Przedstawione powyżej wyniki naszych doświadczeń pozwalają porównać koszty otrzymywania siarczanu amonu z gipsu z kosztami wyrobu mrówczanu amonu opisanym na wstępie sposobem.

Zespół reakcyj wskazuje, że teoretycznie na 1 kg związanego azotu potrzeba przede wszystkim dokładnie 2 kg tlenku wapnia, które zapomocą tlenku węgla należy przeprowadzić na mrówczan wapnia.

Do tego znowu potrzeba teoretycznie 1 kg koksu, który musi być przerobiony na tlenek węgla. Jeżeli ta przeróbka nastąpi przy pomocy powietrza to należy się liczyć z tym, że uzyskana w takim razie mieszanina azotu z tlenem nie będzie mogła być całkowicie zużyta do reakcji, co spowoduje zwiększenie zużycia koksu. Jeżeli zaś użyjemy tlenu do wyrobu tlenku węgla to musimy doliczyć koszty tlenu, mianowicie blisko 1 m³ tlenu na 1 kg związanego azotu. Wreszcie trzeba doliczyć koszt sprężania tlenku węgla do ciśnienia około 30 atm, co na 1 kg N wyniesie około 0,2 KWG.

Rezultatem dotychczasowych operacyj i następującej po nich podwójnej wymiany między węglanem amonowym a mrówczanem wapnia będzie trzydziestokilko do czterdziestoprocentowy wodny roztwór mrówczanu amonu, z którego na 1 kg mrówczanu należy odparować 2 kg wody czyli na 1 kg azotu około 10 kg wody, co przy zwykłym wyparowaniu zużyje około 1,5 kg węgla zaś w aparatach o poczwórnym efekcie około 0,5 kg.

Zestawiając te liczby, otrzymujemy:

Na 1 kg azotu potrzeba:	
2 kg wapna palonego	5 groszy
1 kg koksu	2,4 „
1 m³ tlenu	3,0 „
Sprężanie 1,6m³ CO na 30 atm.	0,5 „
Odparowanie wody (przy 4-krotnym efekcie)	1,0 „
Razem	11,9 groszy

albo bez użycia tlenu

2 kg wapna palonego	5 groszy
1,5 kg koksu	3,6 „
Sprężanie gazu generat. 7,5 m³ na 30 atm.	2,5 „
Odparowanie wody	1,0 „
Razem	12,1 groszy

Gdy chodzi o wyrób siarczanu amonu z gipsu, potrzeba 6,1 kg gipsu na 1 kg azotu, co można oceniać w formie zmielonej na 5 groszy. Odparowanie wody z roztworu będzie kosztować tyleż samo co przy mrówczanie, tak że całkowity koszt surowcowy związania 1 kg azotu amoniakalnego na mrówczan byłby o 6,1 względnie przy użyciu tlenu o 5,9 groszy wyższy niż koszt związania na siarczan. Za to używanie siarczanu w rolnictwie pociąga za sobą konieczność równoważnego wapnowania, co według przyjętych cen wapna da dodatkowy koszt 5 groszy a z transportem 6—7 groszy na 1 kg azotu w postaci siarczanu amonu. O tyle mógłby więc mrówczan być droższy od siarczanu. Jeżeli zaś weźmiemy koszty przeprowadzenia amoniaku na siarczan amonu przy pomocy gotowego kwasu siarkowego przy cenie 40 zł za tonę i uwzględnimy, że zużycie kwasu wyniesie 3,6 tony na tonę azotu to otrzymamy pozycję 14,4 groszy na 1 kg azotu a więc nieco więcej niż przy mrówczanie. Wprawdzie wyrób siarczanu amonu ze stężonego kwasu siarkowego kształtuje się prościej niż wyrób mrówczanu amonu, ale za to przy mrówczanie amonu odpada sprawa różnych korozji tak nieprzyjemnie odczuwanych przy manipulacji siarczanem amonu. Aparatura na mrówczan amonu może być wykonana ze stali nie-

rdzewnej, która na kwas mrówkowy jest całkowicie odporna. Produkcja może być całkowicie zmechanizowana tak, że ilość robocizny prawie się nie zwiększy.

Widać więc z powyższego, że z punktu widzenia technologicznego sprawa zastąpienia siarczanu amonu mrówczanem nie napotyka zasadniczo na żadne trudności.

ZUSAMMENFASSUNG.

Darstellung von Ammoniumformiat.

Verfasser haben mehrere Versuche durchgeführt um festzustellen, wie hoch die Verluste an Ammoniak und Ameisensäure bei dem Kochen der wässrigen Lösungen von Ammoniumformiat sich gestalten. Die mit dem wässrigen Destillat übergehenden Mengen der beiden Komponenten des Salzes sind desto grösser je höher die Temperatur der Destillation gewählt wurde. Die Verluste an Ammoniak erreichen 16%; die der Ameisensäure sind bedeutend kleiner. Aus der konzentrierten sauren Lösung krystallisiert ein neutrales Salz und Ammoniak lässt sich aus den abgekühlten Dämpfen quantitativ in saurer Lösung absorbieren. Es bestehen keine technischen Hindernisse, das Ammoniumformiat in wässeriger Lösung zu erzeugen und die Lösung zu konzentrieren, wobei die Kosten pro kg N nur um ca 0,06 Złoty höher sein dürften als bei Erzeugung von Ammoniumsulfat aus Gips. Dieser Unterschied ist ungefähr gleich den Kosten der Kalkung des Bodens, was bei der Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ unentberlich ist und bei der Düngung mit Ammoniumformiat überflüssig wäre.

O ziemiach odbarwiających

Sur les terres décolorantes

Dr Edward ERDHEIM

Nadeszło 13 sierpnia 1938

W czasach, w których każde państwo stara się jaknajdalej pokryć z własnego zasobu zapotrzebowanie tłuszczów jadalnych i przemysłowych, jakoteż wszelkich pochodnych ropy naftowej, interesujący wydaje się również problem tzw. ziem odbarwiających, służących w znacznej mierze do rafinacji wszelkiego rodzaju olejów i tłuszczów, benzyny, nafty, i olejów mineralnych.

Przy ziemiach odbarwiających rozróżniamy dwie zasadnicze grupy. Jedna grupa, to tzw. ziemie odbarwiające naturalne, druga, to ziemie odbarwiające aktywowane. Podczas gdy ziemie odbarwiające naturalne znajdujemy w złożach gotowe już niejako do użytku i nie wymagające, prócz wysuszenia i zmielenia, a czasem szlamowania, żadnej innej obróbki, to ziemie odbarwiające aktywowane otrzymuje się przez poddawanie glinek specjalnego rodzaju procesom chemicznym, ściśle dostosowanym do danego surowca. Ogólnie biorąc ziemie odbarwiające naturalne odznaczają się mniejszą siłą odbarwiania, aniżeli ziemie aktywowane. Mimo to te ostatnie nie zdołały jeszcze wyrugować zupełnie ziem naturalnych, tak że obecnie oba gatunki ziem, często nawet obok siebie, znajdują zastosowanie w przemyśle.

Ciekawe jest, że wedle niektórych autorów[1]) zastosowanie ziem odbarwiających znane być miało już w starożytnym Egipcie. Ogólnie jednak David Wesson uważany jest za tego, który wprowadził użycie ziem odbarwiających do nowoczesnego przemysłu rafinacyjnego. Miał on podczas podróży na Wschodzie zauważyć, jak tubylcy oczyszczali w Egipcie olej oliwkowy przy pomocy glinek. Powróciwszy do swej ojczyzny, do Ameryki, miał Wesson zainteresować pewną firmę, trudniącą się rafinacją olejów, tym sposobem ich oczyszczania. Firma ta przeprowadzić miała wiele prób nad wszelkiego rodzaju glinkami, co w konsekwencji doprowadziło do odkrycia, że angielska ziemia fullerska (*Fuller's earth*) najlepiej się nadaje do odbarwiania olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. Sam jednak David Wesson podaje[2]), że pomiędzy rokiem 1878 a 1880 jeden z przemysłowców w Chicago sprowadził do firmy *N. K. Fairbanks & Co* w Chicago pewnego Turka, pochodzącego z Algieru, czy Marokka, który znał odbarwianie olejów przy pomocy glinek. Pod kierownictwem tegoż rozpoczęto próby z różnymi glinkami pochodzenia amerykańskiego i europejskiego, co doprowadziło do odkrycia ziemi fullerskiej, jako odbarwiacza.

Ta ziemia fullerska znana była wtedy i używana w Anglii, jako środek do odtłuszczania tkanin. Wodną zawiesinę ziemi fullerskiej wcierano w tkaninę i następnie znowu wypłukiwano. Ziemia wywabiała z tkaniny tłuszcz, adsorbując go, a po wymyciu jej, tkanina była względnie odtłuszczona.

Poszukiwania odpowiedniej glinki w Ameryce doprowadziły w 1891 r. do odkrycia znacznych złóż tzw. *Florydyny*. Fabryki jednak olejów i tłuszczów jadalnych nie

1) np. R. Fussteig: Petroleum Engr. Vol. 8, No. 5, II, 1937, str. 98.

2) D. Wesson: Mining and Eng. World, 12/X, 1912, str. 667.

poczęły stosować tej ziemi, uważając, że nadaje ona rafinowanym przy jej pomocy olejom i tłuszczom specjalny, nieprzyjemny smak i nadal zarówno w Europie, jak i Ameryce używano do odbarwiania olejów i tłuszczów jadalnych angielskiej ziemi fullerskiej. Florydyna znalazła jednak rychło szerokie zastosowanie w potężnie podówczas rozwijającym się przemyśle rafinacyjnym olejów mineralnych w Ameryce, a potem i w Europie.

Taki „podział pracy" pomiędzy angielską ziemią fullerską, a amerykańską florydyną trwał długie lata, aż do odkrycia i pojawienia się na rynku ziem odbarwiających aktywowanych. Jako rok narodzenia się tychże uważać można rok 1904, kiedyto w Bawarii odkryto specjalną glinkę, nadającą się do aktywacji. Kilka lat trwało, zanim wykrystalizował się stosowny sposób produkcji aktywowanych ziem odbarwiających, które w r. 1909 ukazały się na rynku i poczęły powoli wypierać ziemie odbarwiające naturalne.

Aktywowane ziemie odbarwiające z glinki bawarskiej pozostały długi czas bez konkurencji, gdyż nie udało się znaleść innych złóż glinki, nadającej się do aktywacji, tak że Niemcy posiadały pewnego rodzaju monopol na wyrób tych ziem. Po r. 1930 zmienia się sytuacja gruntownie. Obecnie znane są złoża glinek nadających się do aktywacji w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Anglii, Francji i jej koloniach północno-afrykańskich, we Włoszech, Jugosławii, na Węgrzech, w byłej Austrii, w Rumunii, w Polsce i Rosji. Fabryki zaś, które wyrabiają aktywowane ziemie odbarwiające znajdują się w Stanach Zjednoczonych, w Anglii, Francji, we Włoszech, na Węgrzech, w Czechosłowacji (oparta na surowcu węgierskim), w Rumunii, w Polsce (oparta częściowo lub całkiem na surowcu obcym) i w Rosji. Jak widać dążenia autarkiczne państw doprowadziły również i tę gałąź przemysłu chemicznego do rozwoju. Zrozumiałe jest zresztą, że każde państwo stara się posiadać wytwórnie aktywowanych ziem odbarwiających, gdyż jest to w pewnym stopniu gałąź przemysłu wojennego. Stosuje się je przecież do rafinacji olejów mineralnych, niezbędnych obecnym zmotoryzowanym armiom, a służyć one mogą również jako środek odkażający przeciw gazom trującym w walce chemicznej [3]).

Odkryto również w międzyczasie i złoża ziem odbarwiających naturalnych. Wiele ich znaleziono w Ameryce, a w Europie we Francji, Niemczech, Czechosłowacji, Rumunii itd. Również Polska posiada złoże ziemi naturalnej wcale dobrego gatunku.

3) Le Jour z dnia 18. IX. 1934.

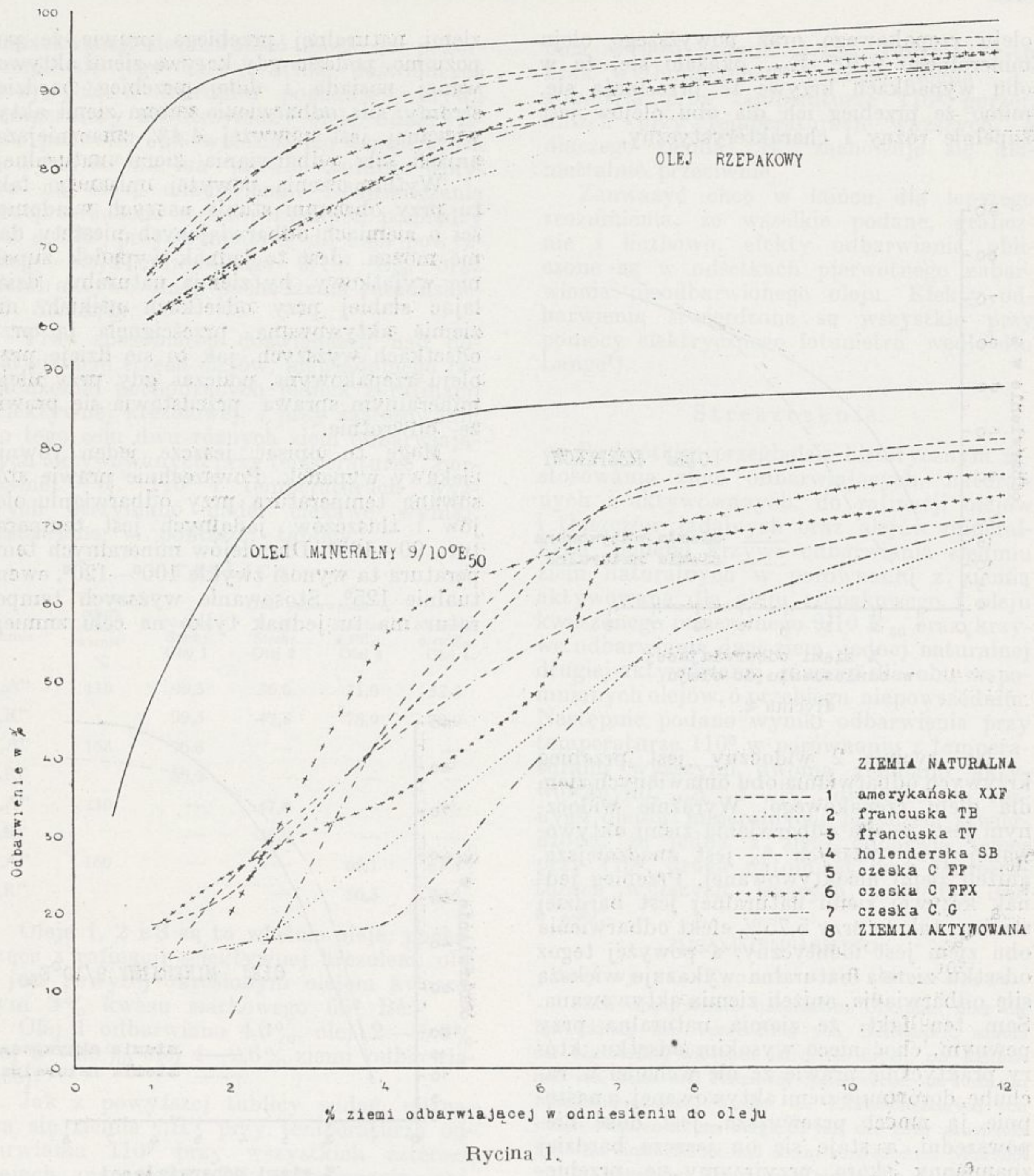
Co się tyczy składu chemicznego ziem odbarwiających naturalnych, glinek nadających się do aktywacji i ziem odbarwiających aktywowanych, to zawierają one wszystkie zmienne ilości SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO i MgO, jak również i wody związanej. Skład jednak chemiczny wcale nie stanowi o sile odbarwiania i z analizy chemicznej nigdy nie można wnioskować, ani o sile odbarwiania[4]) ziemi, ani o zdatności jakiejś glinki do aktywacji[4]). Zauważyć jednak należy, że za równo ziemie odbarwiające naturalne, jakrównież glinki, nadające się do aktywacji i wytworzone z nich ziemie odbarwiające aktywowane odznaczają się tym samym widmem rentgenograficznym i wykazują strukturę montmorillonitową.

Jedyna możliwość osądzenia aktywności czyli siły odbarwiania ziemi, czy to naturalnej, czy to aktywowanej, leży w przeprowadzeniu ziemią tą odbarwienia oleju, zwykle oleju, który zamierza się w ruchu odbarwić. Jednak i tu wyłaniają się pewne trudności. Zarówno odbarwianie tym samym odsetkiem porównywanych ze sobą ziem i wedle otrzymanych wyników obliczenie siły odbarwiania poszczególnych ziem w porównaniu z jakąś, dowolnie zresztą obraną ziemią standardową, jak również odbarwianie tego samego oleju kilkoma ziemiami, przy użyciu różnych ich ilości, dla otrzymania tego samego rozjaśnienia oleju, nie prowadzą do celu i nie dają właściwego obrazu o sile odbarwiania poszczególnych badanych ziem. Obraz taki dać może jedynie przeprowadzenie odbarwień oleju różnymi odsetkami ziemi i wykreślenie na podstawie otrzymanych wyników krzywej odbarwienia[5]), przy czym dla dokładnej charakterystyki badanych ziem należy wykreślić zarówno krzywą odbarwienia dla jakiegoś oleju roślinnego (zwykle używa się oleju rzepakowego lub soja) jak również dla oleju mineralnego średniociężkiego np. $9/10^0$ E_{50} — $19/20^0$ E_{50}.

Na podstawie przeprowadzonych w powyższy sposób porównawczych badań ziem odbarwiających naturalnych i aktywowanych łatwo można się przekonać, że ziemie odbarwiające naturalne słabiej, czasem znacznie słabiej odbarwiają, aniżeli ziemie odbarwiające aktywowane. Widać to dokładnie z górnej części wykresów na rycinie 1, gdzie przedstawione są krzywe odbarwienia siedmiu różnych ziem odbarwiających naturalnych w porównaniu z ziemią odbarwiającą aktywowaną średniego gatunku dla oleju rzepakowego.

4) Eckart und Wirzmüller: *Die Bleicherden.* wyd. II Brunświk 1929. E. Erdheim: Przegląd Chem. **2** 1938.

5) E. Erdeheim: Oele, Fette, Wachsd 1937, z. 2, 24. Petroleum **33** z. 15 6. (1937) Petroleum **34**. z. 15. str. 1—(1938)



Rycina 1.

Zupełnie podobnie przedstawia się sprawa dla tychże siedmiu ziem naturalnych w porównaniu z tą samą ziemią odbarwiającą aktywowaną przy odbarwieniu oleju mineralnego (rycina 1, część dolna). Użyty olej mineralny 9/10° E_{50} kwaszony był uprzednio 3% kwasu siarkowego 66° Bé, a celem dokładnej neutralizacji dodawano przy każdym odbarwianiu 0,5% gaszonego wapna. Był to olej pochodzący z surowca rumuńskiego.

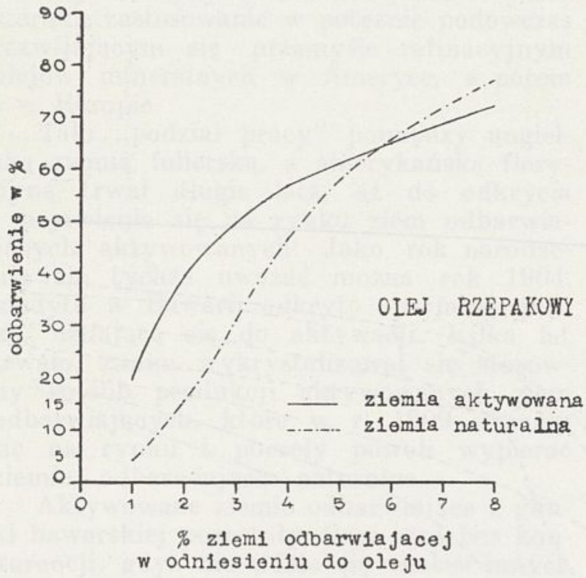
Temperatura odbarwiania zarówno oleju rzepakowego, jak i omawianego oleju mineralnego wynosiła 100°, czas odbarwiania 30 minut.

Podczas mych uprzednich badań nad osądzeniem siły odbarwiania ziem odbarwiających, miałem sposobność wykazać[6]), że krzywa odbarwiania jednej i tej samej ziemi odbarwiającej może mieć dla różnych olejów przebieg różny. Ciekawy wypadek przebiegu krzywych odbarwiania chcę tutaj opisać.

Przy porównywaniu ze sobą dwu ziem odbarwiających, pochodzenia amerykańskiego, z których jedna była ziemią naturalną, a druga ziemią aktywowaną, a więc przy wykreślaniu ich krzywych odbarwiania dla

6) E. Erdheim: l. c. (5).

oleju rzepakowego oraz powyższego oleju mineralnego 9/10° E_{50}, okazało się, że w obu wypadkach krzywe te przecinają się, mimo że przebieg ich dla obu olejów jest zupełnie różny i charakterystyczny.



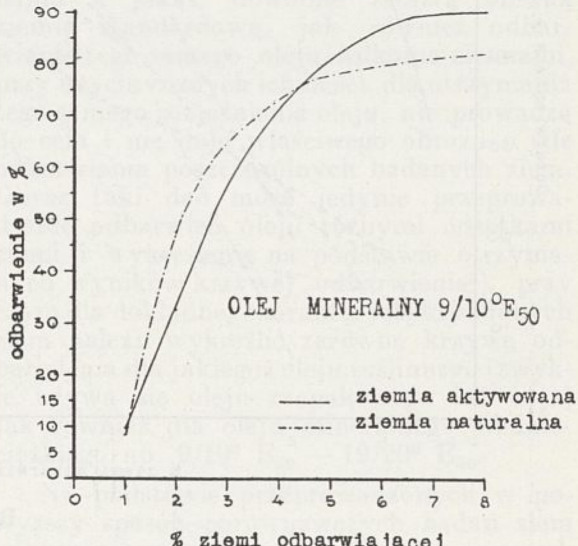
Rycina 2.

Na rycinie 2 widoczny jest przebieg krzywych odbarwiania obu omawianych ziem dla oleju rzepakowego. Wyraźnie widocznym jest, że siła odbarwiania ziemi aktywowanej przy niższych % jest znaczniejsza, aniżeli ziemi nieaktywowanej. Przebieg jednak krzywej ziemi naturalnej jest bardziej stromy, tak że przy 5,75% efekt odbarwienia obu ziem jest identyczny, a powyżej tegoż odsetku ziemia naturalna wykazuje większą siłę odbarwiania, aniżeli ziemia aktywowana. Sam ten fakt, że ziemia naturalna przy pewnym, choć nieco wysokim odsetku, który praktycznie prawie że nie wchodzi w rachubę, dorównuje ziemi aktywowanej, a następnie ją nawet przewyższa, jest dość niepowszedni, a staje się on jeszcze bardziej znamienny skoro przyjrzymy się przebiegowi krzywych odbarwienia tych samych dwu ziem dla oleju mineralnego, uwidocznionemu na rycinie 3.

Jeden procent obu ziem posiada tutaj prawie, że ten sam efekt odbarwienia, przy dwu procentach jednak różnica między obiema ziemiami jest już znaczna. Ziemia naturalna bowiem odbarwia o ok. 14% lepiej aniżeli ziemia aktywowana przy tym samym odsetku. Przy 3% różnica pomiędzy obiema ziemiami wynosi znowu już tylko 7%, przy czym i tu ziemia naturalna jest lepsza. Przy 4,4% siła odbarwienia obu ziem jest równa, a powyżej tego odsetka następuje interesujące przesunięcie. Krzywa bowiem ziemi naturalnej przebiega prawie że poziomo, podczas gdy krzywa ziemi aktywowanej posiada i dalej przebieg bardziej stromy, siła odbarwienia zatem ziemi aktywowanej jest powyżej 4,4% znaczniejsza, aniżeli siła odbarwiania ziemi naturalnej.

Wytłumaczenia powyżej opisanego faktu przy obecnym stanie naszych wiadomości o ziemiach odbarwiających niestety dać nie można. Jest to jednak wypadek zupełnie wyjątkowy, by ziemia naturalna, działając słabiej przy odsetkach niskich, niż ziemia aktywowana, prześcignęła ją przy odsetkach wyższych, jak to się dzieje przy oleju rzepakowym, podczas gdy przy oleju mineralnym sprawa przedstawia się prawie że odwrotnie.

Mogę tu opisać jeszcze jeden równie ciekawy wypadek. Powszechnie prawie stosowaną temperaturą przy odbarwianiu olejów i tłuszczów jadalnych jest temperatura 90—100°. Dla olejów mineralnych temperatura ta wynosi zwykle 100°—120°, ewentualnie 125°. Stosowanie wyższych temperatur ma tu jednak tylko na celu zmniej-



Rycina 3.

szenie lepkości olejów (im wyższa temperatura, tym niższa, jak wiadomo lepkość), co umożliwia dokładniejsze ich zmieszanie i kontakt z ziemią odbarwiającą. Zwykle jednak stosuje się przy odbarwianiu olejów mineralnych temperaturę nie wyższą jak 110°, ponieważ istnieje uzasadniona obawa, że powyżej tej temperatury nastąpić może wskutek katalitycznego działania ziemi odbarwiającej utlenienie się oleju—jak wiadomo olejów mineralnych nie odbarwia się zwykle z wyłączeniem powietrza—co w

konsekwencji doprowadzić może do pogorszenia się jego barwy. Kilka doświadczeń podjętych w kierunku poznania wpływu temperatury na otrzymany efekt odbarwiania pozwoliło na wniosek, że temperatura powyżej 90° nie ma prawie żadnego wpływu na efekt odbarwienia. Doświadczenia przeprowadzono w temperaturach pomiędzy 90° a 140°, przy czym użyto do nich powyższego oleju mineralnego 9/10° E_{50}, oraz ziemi aktywowanej, pochodzenia rumuńskiego *Sondafin*.

Przy sposobności doświadczeń nad odbarwianiem trzech olejów, niewiadomego pochodzenia, pochodzących jednak z rafinacji selektywnej krezolowej, i przy zastosowaniu do tego celu dwu różnych ziem odbarwiających aktywowanych przy temperaturze „normalnej" tj. 110° i temperaturach wyższych otrzymano nader ciekawe wyniki, zestawione w poniższej tablicy:

TABLICA

Ziemia	Temperatura odbarwiania °C	Efekt odbarwienia % *Neutral Stock*: Olej 1	*Brigh Stock*: Olej 2	*Standart 6,8°E_{50}*: Olej 3	*Rumuński 9/10°E_{50}*: Olej 4
„A"	110	99,3	36,6	71,0	52,8
„R"		99,5	47,8	78,9	78,9
„A"	168	96,8	—	—	—
„R"		89,0	—	—	—
„A"	230	—	47,8	—	—
„R"		—	30,0	—	—
„A"	160	—	—	68,1	63,5
„R"		—	—	56,3	80,3

Oleje 1, 2 i 3 są to właśnie oleje, pochodzące z rafinacji selektywnej krezolem, olej 4 jest powyżej określonym olejem kwaszonym 3% kwasu siarkowego 66° Bé.

Olej 1 odbarwiano 4,0%, olej 2 — 5,0% olej 3—4,0%, olej 4—2,6% ziemi odbarwiającej.

Jak z powyższej tablicy widać, odznacza się ziemia „R" przy temperaturze odbarwiania 110° przy wszystkich czterech olejach znaczniejszą siłą odbarwienia, aniżeli ziemia „A". Stosunek ten zmienia się jednak przy wyższych temperaturach odbarwiania na korzyść ziemi „A", która przy wszystkich olejach, z wyjątkiem oleju 4, daje lepszy efekt odbarwiania, aniżeli ziemia „R". Przy oleju 4 odbarwia ziemia „A" przy wyższej temperaturze o 10,7% lepiej, aniżeli przy 110°, jednak ziemia „R" odbarwia tutaj przy temperaturze wyższej również lepiej, aniżeli przy 110°, lecz różnica wynosi jedynie 1,4%. Również i tu brak wytłumaczenia, dlaczego ziemia „A" odbarwia przy temperaturze 110° gorzej, aniżeli przy temperaturach wyższych, a dlaczego ziemia „R" zachowuje się diametralnie przeciwnie.

Zauważyć chcę w końcu, dla lepszego zrozumienia, że wszelkie podane, graficznie i liczbowo, efekty odbarwiania obliczone są w odsetkach pierwotnego zabarwienia nieodbarwionego oleju. Efekty odbarwienia stwierdzone są wszystkie przy pomocy elektrycznego fotometru wedle dra Lange[7]).

Streszczenie.

Po krótkim przeglądzie historycznym zastosowania ziem odbarwiających, naturalnych i aktywowanych, do rafinacji olejów i tłuszczów jadalnych oraz olejów mineralnych podano krzywe odbarwiania siedmiu ziem naturalnych w porównaniu z ziemią aktywowaną dla oleju rzepakowego i oleju kwaszonego mineralnego 9/10 E_{50} oraz krzywe odbarwiania dwu ziem, jednej naturalnej drugiej aktywowanej, również dla obu wspomnianych olejów, o przebiegu niepowszednim. Następnie podano wyniki odbarwienia przy temperaturze 110° w porównaniu z temperaturami wyższymi, dwoma ziemiami aktywowanymi, „A" i „R", dla czterech różnych olejów mineralnych, przyczem stwierdzono, że jedna z ziem odbarwia lepiej przy 110°, druga natomiast przy temperaturach wyższych, leżących pomiędzy 160° a 230°.

ZUSAMMENFASSUNG.

Beitrag zur Kenntnis der Bleicherde

Nach einem kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Verwendung von Bleicherden, sowohl der Naturerden, wie auch aktivierter Erden, zur Raffination von Oelen und Fetten für Speisezwecke, wie auch von Mineralölprodukten, werden die Entfärbungskurven von sieben Naturerden im Vergleich mit der einer aktivierten Erde bei einem Rüböl und einem vorgesäuerten Mineralöl 9/10 E_{50} angegeben. Des weiteren werden für dieselben zwei Oele und zwei Bleicherden: eine Naturerde und eine aktivierde Erde, die Entfärbungskurven angegeben, welche sich durch einen merkwürdigen Verlauf auszeichnen. Weiterhin werden die Bleicheffekte zweier Bleicherden bei vier verschiedenen Mineralölen angegeben, von denen die eine besser bei 110° bleicht, die andere hingegen bei höheren Temperaturen, zwischen 160 und 230°.

7) B. Lange: *Die Photoelemente und ihre Anwendung*, cz. II. Lipsk 1936. Chem. Fabrik **5** 457 (1932) **7**, 45 (1934), **8**, 31 (1935).

Przyczynek do regeneracji ziem odbarwiających.

Contribution à l'étude de la regénération des terres décolorantes

Wł. FILEPOWICZ i Z. HALUZA

Polmin P. F. O. M. Drohobycz Oddział Raf. Olejowej.

Nadeszło 24 października 1938

Stosowanie w przemyśle naftowym do celów rafinacyjnych środków odbarwiających, datuje się od stosunkowo niedawna. Spośród szeregu tych środków, na pierwsze miejsce z biegiem czasu wysunęło się i coraz szersze zastosowanie znajduje, stosowanie ziem odbarwiających. Produkcja ziem odbarwiających stosowanych w przemyśle zapoczątkowana w Anglii, rozwinęła się potężnie w Ameryce przez odkrycie złóż ziem naturalnych. Kraje starego kontynentu nie pozostały długo w tyle, i przez odkrywanie u siebie złóż odpowiednich glinek, rozwinęły przemysłowo produkcję ziem odbarwiających aktywowanych. Do niedawna w produkcji tej przodowały Niemcy, obecnie wydatnie konkurują z nimi i inne kraje europejskie, Rumunia, Francja, Rosja i inne. W Polsce złoża znalezione w okolicach Mikołajowa nad Dniestrem i Krzemieńca, pozwalają przypuszczać, że istnieją możliwości odkrycia odpowiednio zasobnych złóż surowca, dającego podstawę rozwojowi nowej gałęzi przemysłu krajowego. Istniejąca na Śląsku fabryka ziem odbarwiających pracuje narazie głównie surowcem węgierskim, jednak z powodu niedostatecznej, na pokrycie wewnętrznego zapotrzebowania produkcji, przemysł naftowy zmuszony jest importować potrzebne ilości ziem odbarwiających.

Wyrugowanie tego importu a przynajmniej jego poważne zmniejszenie, winno znaleść zainteresowanie odnośnych czynników, tak ze względu na bilans handlowy jak i na kwestię samowystarczalności przemysłowej państwa. Do czasu rozwinięcia się rodzimej produkcji ziem odbarwiających, niemałą rolę może spełnić regenerowanie zużytych ziem, tymbardziej, że z powodu stosunkowo wysokich cen tego produktu, regeneracja przy zastosowaniu racjonalnej metody może się dobrze opłacać. W naftowym przemyśle rafinacyjnym ziem odbarwiających używa się do końcowych procesów rafinacyjnych, przy fabrykacji parafin w rozmaitych jej gradacjach — olejów białych, olejów automobilowych i lotniczych, i innych. W przemyśle naftowym amerykańskim przy taniości tamtejszych ziem odbarwiających zastosowanie ich jest jeszcze wszechstronniejsze. Zasadą rafinacji olejów mineralnych przy pomocy ziem odbarwiających jest zetknięcie się rafinowanego oleju z ziemią w temperaturze podwyższonej, w różny sposób i w różnych warunkach w zależności od metody stosowanej,—i następnie oddzielenie oleju od proszku przy pomocy pras filtracyjnych, wirówek względnie filtrów.

Odpadkowy proszek odbarwiający z pras filtracyjnych zawiera 50—100% oleju (na wagę proszku), zaś z wirówek 8—15%.

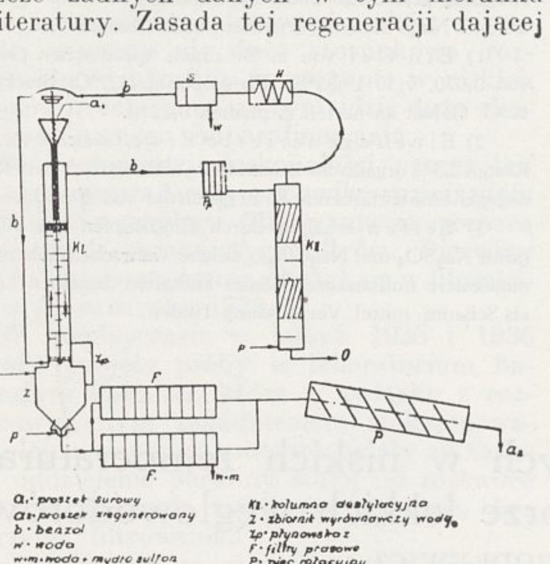
Regeneracja zużytych ziem może iść albo w kierunku odzyskania proszku z częściowym odzyskaniem oleju przez proste oddestylowanie oleju i następnie wyprażenie proszku w celu zwęglenia resztek bitumów w nim zawartych, albo w kierunku odzyskania obydwu składników. Wspomnieć tu należy o licznych próbach zastowania proszków odpadkowych wprost do innych celów, o czym poniżej.

Jako środków pomocniczych przy regeneracji proszków używa się wody albo pary w podwyższonej temperaturze, lub roztworu soli albo ługu. Operacje te przeprowadza się pod zwykłym ciśnieniem lub w autoklawach przy mieszaniu powietrzem lub parą. Stosowano też roztwory mydeł kwasów tłuszczowych, sulfonowych i żywicznych. Dużo metod regeneracyjnych polega na stosowaniu ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Z rozpuszczalników organicznych literatura patentowa wymienia najczęściej —lekkie węglowodory naftowe, jak benzyna, nafta, gazolina,—dalej alkohole, chlorowane węglowodory, estry, ketony, benzol i mieszaniny tych rozpuszczalników. Próbowano też proszki zregenerowane jednym z powyższych sposobów poddawać ponownej aktywacji kwasem,—co jednak z powodów kalkulacyjnych zarzucono. Były też próby odolejenia zużytych proszków przez dodatek węgla aktywnego i środków emulgujących,—przy czym w zawiesinie wodnej następowało flotowanie oleju przez węgiel. Wodę z proszków regerowanych i ewentualnie przefiltrowanych, usuwano przez prażenie do temperatury około 400°. Ogrzewanie powyżej 400° powoduje całkowitą stratę wody przez proszek i zmianę budowy ziemi z koloidalnej, na krystaliczną. Lepsze przy prażeniu wyniki uzyskiwano przez dodatek katalizatorów i amoniaku, uzyskując lepsze spalenie części organicznych. Z pośród prób bezpośredniego zastosowania proszków odpadkowych między innymi wymienić należy stosowanie ich w mieszaninie z kwasem odpadkowym oraz

miałem węglowym do opalania. Naturalnie chodzi tu o zużytkowanie jako paliwa oleju, zawartego w proszku. Dalej stosowano go w mieszaninie z asfaltem i tłuczonym kamieniem, do budowy nawierzchni drogowych.

Obok prostych urządzeń proponowanych do regeneracji proszków, jak kotły otwarte i pod ciśnieniem, prasy filtracyjne, piece obrotowe, spotykamy też urządzenia bardziej specjalne, działające np. na zasadzie aparatu Soxhleta — np. ekstraktor Mertza do ekstrakcji parafiny zapomocą lekkiej benzyny. Są to aparaty działające periodycznie. W ostatnich czasach pojawiły się propozycje regeneracji proszku w sposób ciągły, na urządzeniach kolumnowych, bądź wirówkowych.

Sposób i urządzenie do regeneracji proszków poolejowych, które opiszemy poniżej, zostały opracowane przez nas przed dwoma laty,—a więc w chwili kiedy nie mieliśmy jeszcze żadnych danych w tym kierunku z literatury. Zasada tej regeneracji dającej



Rycina 1.

w rezultacie obok proszku odbarwiającego i zdatnego do powtórnego odbarwiania— cały w nim zawarty bitumen, polega na wymywaniu z proszku odpadkowego oleju benzolem w sposób ciągły i następnie wypieranie z proszku odolojonego resztek benzolu przy pomocy wody gorącej.

Rycina 1 podaje schemat urządzenia do regeneracji, pracującej w sposób ciągły w skali półfabrycznej.

Benzol ogrzany do +55°C, wchodzi od dołu kolumny K_1, gdzie napotyka spadający w przeciwprądzie proszek. Wymiary kolumny i szybkość przepływu są tak dobrane, by wychodzący z kolumny proszek, był możliwie pozbawiony oleju. Ślimak umieszczony na osi mieszadła, podaje proszek odpadkowy do wnętrza kolumny, gdzie zostaje on rozsypany na sito, a krążące ramię mieszadła, przesiewa go do środka kolumny. Tu obraca się w przeciwną stronę w stosunku do górnego,— drugie mieszadło,— rozbijające ostatecznie proszek i ułatwiające ekstrakcję. Pręty przymocowane do wewnętrznych ścian kolumny powodują rozbicie proszku i przeszkadzają krążeniu całej cieczy. Stosunek szybkości obrotów mieszadeł wewnętrznego do podającego (ślimak) równa się 3 : 1. Stosunek proszku do benzolu = 20:80. Benzol od wyekstrahowanego oleju oddestylowuje się z parą wodną w sposób ciągły na kolumnie K_2, wypełnionej częściowo pierścieniami Raschiga, a poprzedzonej podgrzewaczem, po czym po ochłodzeniu i oddzieleniu wody, — rozpuszczalnik ten wraca do obiegu. Dołem kolumny K_2 w sposób ciągły odpływa olej zregenerowany. Proszek spadając z kolumny K_1 do zbiornika Z wypełnionego wodą o temperaturze ok. 85° traci resztki zaabsorbowanego benzolu. Dysze parowe umieszczone w konusie zbiornika Z powodują stałe grzanie cieczy i poruszanie warstwy proszku, tak że bez trudności błoto proszkowe może być w sposób ciągły przepompowywane na dwie prasy, działające na zmianę, lub na filtry obrotowe działające ciągle. Stąd po oddzieleniu wody, proszek podawany jest do pieca rotacyjnego ogrzanego do ok. 400°C, gdzie następuje ostatecznew ysuszenie proszku i spalenie części organicznych. Wody odchodzące z pras o reakcji alkalicznej (od sody używanej przy rafinacji) po wyparowaniu wykazują obok Na_2SO_4, Na_2CO_3 i zmiennych ilości wody, też ok. 2,5% mydeł sulfonowych, nisko molekularnych, nie dającycli się jednak wysolić. Mydła wysokomolekularne najprawdopodobniej pozostają zaadsorbowane w proszku.

Własności otrzymanych produktów:

O l e j :	c. wł.	0,970
	v/50	19,85°E
	styg.	—10°
	asf. tw.	0,22%
	zapal.	227°C

Jak z analizy widać, wysoki ciężar właściwy, jak też i stygność oleju, wskazują na obecność naftenów, które wraz z asfaltem twardym i mydłami były na proszku zaabsorbowane. Olej ten może być wprost używany do pewnych celów, lub zawrócony ponownie do rafinacji.

P r o s z e k: Proszek regenerowany zawiera w sobie przed wyprażeniem 2,5% części organicznych. Siła odbarwiająca regenerowanego proszku jest prawie równa sile odbarwiającej naturalnej ziemi *Florydyny*. Do

rafinacji używano bowiem mieszaniny równych części ziemi naturalnej *Florydyny* i ziemi aktywowanej *Sondafinu.*

M y d ł a: Otrzymane mydła, wraz z solami nieorganicznymi tworzą ciało stałe otrzymane przez podkoncentrowanie z ługów w czasie odparowania. Są to najprawdopodobniej niskomolekularne sulfoniany δ. Zastosowanie mogą znaleźć jako środki pieniące i zwilżające, wytrzymałe na twardą wodę.

Według panującej opinii, regeneracja nie wytrzymuje kalkulacji finansowej, a poza tym otrzymany proszek regenerowany traci ok. 25% swej pierwotnej aktywności, co powoduje konieczność zwiększenia dawek jego w dalszej rafinacji przez co zwiększają się straty oleju gotowego.

Jak stwierdziliśmy na podstawie kalkulacji proszek regenerowany wytrzymuje ją, z chwilą gdy instalacja do regeneracji zapewnia małe straty rozpuszczalnika. Przy tym otrzymany równocześnie olej—znacznie poprawia kalkulację. Jak wyżej wskazano— siła odbarwiająca proszku regenerowanego, z mieszaniny ziemi aktywowanej i naturalnej nie różni się prawie od zdolności odbarwiającej ziemi naturalnej.

Zapotrzebowanie ziem odbarwiających dla krajowego przemysłu naftowego wynoszące ok. 1200 t rocznie, za cenę ok. 500 000 zł., a przy tym niepewność tych dostaw na wypadek wojny i znikoma narazie produkcja rodzima, skłania nas do zajęcia się regeneracją tego dotychczasowego odpadku.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über Wiederbelebüng von Bleicherden

Es wurden im Laboratorium und fabrikmässig die beder Paraffinfabrikation abfallenden erschöpften aktiven Erden regeneriert. Das in Anwendung gebrachte Regenerai tionsverfahren stützt sich auf die kontinuierliche Auswaschung des Oeles aus den Abfallerden im Gegenstrom mit technischem auf +55° erwärmtem Benzol in einer Kolonne. Die verwendete Benzolmenge wurde zum Vierfachen der Menge der verarbeiteten Erden festgesetzt. In dem Benzolextrakt war fast das ganze Bitumen der regenerierten Erden enthalten. Der Extrakt wurde auf einer Kolonne mit Wasserdapmf destilliert und das wiedergewonnene Benzol in den Kreislauf zurückgeschickt. Die entölte Erde fällt in eine untere Extraktionskolonne, welche mit Wasser von +85° gefüllt ist und wo die letzten Benzolreste von dem Wasser verdrängt werden. Aus dieser Kolonne werden die Erden als Schlamm auf Filterpressen übergeführt zwecks Abtrennung des Wassers. Schliesslich werden sie in einem rotierenden Ofen (ca 400°) endgültig getrocknet wobei die organischen Reste verbrannt werden. Nach diesem Verfahren wurde erhalten:

1) E i n O e l von z. B. einem specifischen Gewicht von 0,970, v/50 19,85°E, Flammpunkt 227°C, Stockpunkt 10°C, Gehalt an harten Asphalten 0,22%.

2) E i n e r e g e n e r i e r t e E r d e, welche vor dem Rösten 2,5% organische Bestandteile enthielt nach dem Rösten dagegen eine entfärbende Kraft gleich der von Floridin zegte.

3) S e i f e n erhalten durch Eindampfen des Wassers (samt Na_2SO_4 und Na_2CO_3), welche wahrscheinlich niedrig molekulere nulfonsaure δ Salze enthalten dieselben können als Schaum mittel Verwendung finden.

O ekstrakcji olejów mineralnych w niskich temperaturach za pomocą krezolu w roztworze lekkich węglowodorów

Dr inż. Marian GODLEWICZ

Sur l'extraction des huiles minérales aux températures basses par le crésol en solution d'hydrocarbures légers

Laboratorium badawcze Polmin P. F. O. M. w Drohobyczu

Nadeszło 26 października 1938

W realizacji programu prac badawczych związanych z zagadnieniem frakcjonowania olejów mineralnych za pomocą propanu względnie butanu nasyconych metanem pod ciśnieniem[1]), pewną część doświadczeń poświęcono przebadaniu wpływu temperatury na przebieg frakcjonowania, a wyniki tych badań będą przedmiotem niniejszej publikacji.

Pierwsze doświadczenia z tej serii wykonane jeszcze w roku 1934 miały na celu zbadanie wpływu temperatur wyższych niż pokojowa na efekt frakcjonowania. W doświadczeniach tych chodziło o stwierdzenie czy przez frakcjonowanie w temperaturach wyższych nie uzyska się lepszych produktów, niż w temperaturze pokojowej.

Specjalną uwagę poświęcono ostrości frakcjonowania według grup chemicznych oraz możliwości dokoncentrowania stałych węglowodorów w jednej frakcji w zależności od parametru temperatury. Znaleziono jed-

[1]) Pat. pol. 20607, 23884 i 25077, Przemysł Chem. **9**, 376 — 385 (1934). — Oel und Kohle **11**, 655 — 658. (1935)—Oil Gas J. **33** z. 26.XII.1935. str. 76. —Petroleum Z. **34** z. 28. 1—12. (1938).

nakowoż, że podwyższenie temperatury w której wykonujemy frakcjonowanie metanem, niema wpływu na sposób rozdziału węglowodorów olejowych i stałych zawartych w surowcu, a oleje otrzymane jako frakcje wytrącone metanem w temperaturze pokojowej, miały bardzo podobne indeksy wiskozowe oraz punkty krzepnięcia, jak oleje otrzymane przez frakcjonowanie w temperaturze 60° względnie 80° przy zachowaniu pozostałych warunków frakcjonowania niezmienionych.

Ażeby wyczerpać zagadnienia wpływu temperatury, przystąpiono do doświadczeń frakcjonowania w niskich temperaturach.

Na podstawie bieżącej literatury było już wówczas wiadomo[2]), że lekkie węglowodory, w szczególności propan posiada w niskich temperaturach zupełnie wyjątkowe własności jako rozpuszczalnik dla odparafinowania olejów. Wśród zalet propanu w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami były wymieniane m. in. łatwość uzyskania temperatury—40° przez wyparowanie części propanu, mała wiskoza roztworów oleju w propanie, wreszcie nie duża stosunkowo rozpuszczalność parafiny w propanie w niskich temperaturach, a co za tym idzie duża skuteczność samego odparafinowania.

Do technicznej doskonałości proces ten został doprowadzony z chwilą rozwiązania zagadnienia ciągłego filtrowania za pomocą obrotowych, zamkniętych filtrów. Pierwszy opis takiego urządzenia ukazał się w literaturze w połowie roku 1936 [3]).

W międzyczasie w latach 1935 i 1936 zostały podjęte próby w laboratorium badawczym Polminu, które w związku z rozpracowywanym zagadnieniem frakcjonowania olejów za pomocą metanu miały za zadanie oddzielenie parafiny stałej od roztworu oleju w propanie na innej zasadzie, bez potrzeby filtrowania.

Zagadnienie to w pierwotnym pomyśle było ujęte w ten sposób, że stałe węglowodory wydzielone z roztworu propanowego w niskiej temperaturze odprowadzi się z jakąś frakcją olejów, wytrąconych z tego samego roztworu metanem pod ciśnieniem. W ten sposób stałe węglowodory okludowane w fazie wytrąconych płynnych węglowodorów miały być odprowadzane w postaci fazy płynnej. Zagadnienie więc oddzielenia parafiny od roztworu propanowego sprowadzało się w tym ujęciu do rozdzielenia dwu cieczy, a więc procesu, który w technicznym ciągłym wykonaniu wymaga znacznie prostszych urządzeń, niż oddzielenie fazy stałej od ciekłej, na drodze filtrowania.

Jako frakcję, która miała być płynnym nośnikiem parafiny wybrano substancje barwne, wydzielające się jak wiadomo, z roztworu propanowego metanem w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu 40 do 50 atmosfer wysycenia. Frakcja ta jakkolwiek bez rozpuszczalnika przedstawia trudno płynną ciecz, w warunkach wytrącenia metanem z roztworu propanowego dzięki stosunkowo dużej zawartości propanu rozpuszczonego jest łatwo płynną.

Pierwsze doświadczenia były w ten sposób wykonane, że do roztworu oleju w propanie, chłodzonego przeponowo, wtłaczano metan pod ciśnieniem i w ten sposób wytrącano stałe parafiny wraz z substancjami barwnymi. Gdy do doświadczeń tych użyto pozostałości rop. tzw. bezparafinowych, pynność wydzielonego produktu była wystarczająca, ażeby odpuszczenie go w postaci fazy ciekłej mogło odbyć się bez trudności.

W przypadku jednakowoż przeróbki tym sposobem pozostałości pochodzących z rop zawierających większe ilości parafiny, okazało się, że ilość substancji barwnych wytrąconych metanem w stosunku do ilości stałych węglowodorów wydzielających się działaniem niskiej temperatury, jest za mała, ażeby wydzielony produkt miał odpowiedni stopień płynności, konieczny dla odpuszczenia go w postaci fazy ciekłej. W tym wypadku okazała się potrzeba dodatku jakiegoś środka rozcieńczającego substancje barwne, łatwo płynnego w niskich temperaturach i nierozpuszczalnego w lekkich węglowodorach.

Jako tego rodzaju rozpuszczalnik został zastosowany krezol[4]) techniczny, będący mieszaniną trzech izomeronów. Zachodziła obawa, że taka mieszanina może w niskich temperaturach krzepnąć, gdyż wszystkie trzy izomerony posiadają stosunkowo wysokie t. krzepnięcia. (orto krzepnie w 31°, meta w 4°, para w 36°). Okazało się jednakowoż, że w pierszych doświadczeniach użyta partia krezolu była jeszcze płynna w temperaturze —60° pod powierzchnią propanu, do którego dodano małe ilości stałego CO_2.

W toku badań okazało się jednakże, że krezol pochodzący z innego okresu produkcji krzepnie już w —30°, zapewne skutkiem innego stosunku izomeronów. Drogą systematycznych prób zostało znalezione, że przez dodatek małej ilości wody oraz pirydyny można taki krezol utrzymać w stanie płynnym przy żądanych niskich temperaturach.

Dodany krezol w opisanych niżej doświadczeniach spełniał rolę czynnika nietylko zwiększającego płynność substancji barwnych, ale jak było do przewidzenia działał równocześnie jako selektywny rozpuszczalnik, którego selektywność w niskich temperaturach w roztworze lekkich węglowodo-

---

[2]) Refiner Natural Gas M. 12. 329 (1933)

[3]) Ind. Eng. Chem. 28. 1065 — 1078 (1936).

[4]) Pat. pol. 26181.

rów musiała być większa, niż w temperaturze pokojowej. W niskich bowiem temperaturach rozpuszczalność wzajemna krezolu i propanu, względnie butanu jest znacznie mniejsza, aniżeli w temperaturze pokojowej. Obserwowano np. że jednorodny roztwór propanu nasycony krezolem w temperaturze pokojowej po obniżeniu temperatury wydzielał krezol. Taksamo zauważono, że oleje rafinowane zapomocą krezolu w roztworze propanowym w temperaturze pokojowej sposobem znanym jako Duo Sol[5]), po odpędzeniu propanu wydzielały pewną ilość krezolu, czego nigdy nie obserwowano u olejów rafinowanych analogicznie w temperaturze niskiej.

Doświadczenia ekstrakcji w niskich temperaturach były w ten posób wykonywane, że dany surowiec rozcieńczano pod ciśnieniem propanem względnie butanem, ewentualnie wobec małej ilości krezolu, po wymieszaniu oddzielano od nierozpuszczalnych asfaltenów, a roztwór przeprowadzano do drugiego naczynia ciśnieniowego zaopatrzonego w mieszadło poruszające się z szybkością około 200 obrotów na minutę. Naczynie to posiadało naspawany z zewnątrz płaszcz w którym rozprężał się propan, włączony do obiegu chłodniczego sprężarki propanowej. Po dodaniu odpowiedniej ilości krezolu, schładzano roztwór wśród mieszania do pożądanej temperatury, przyczem czas schładzania wahał się od 20 do 40 minut. Temperaturę roztworu propanowego mierzono wewnątrz płynu, do którego wchodziła pochwa z termometrem przez wentyl spustowy. W niektórych doświadczeniach, zwłaszcza gdy pracowano butanem, wprowadzano w czasie schładzania do roztworu przerabianego metan pod ciśnieniem. Po osiągnięciu pożądanej niskiej temperatury, zatrzymywano mieszadło i po krótkim odstaniu, odpuszczano zaworem na dole naczynia umieszczonym najpierw fazę dolną tj. krezol zawierający, pewną ilość propanu względnie butanu, substancje barwne, węglowodory tzw. zasady naftenowej oraz stałe węglowodory, a następnie fazę górną tj. roztwór oleju w lekkim węglowodorze, z której po odpędzeniu rozpuszczalników otrzymano czysty olej. Rozdzielaniem składników zawartych w fazie dolnej szczegółowo nie zajmowano się, gdyż jako główne zagadnienie był eksperymentowany problem otrzymania olejów. Pewne jednakowoż próby mające raczej charakter orientacyjny, wskazują, że przez destylację fazy dolnej uwolnionej od krezolu można dostać olej parafinowy, którego przeróbka na parafinę przez prasowanie i pocenie nie powinna nastręczać większych trudności ze względu na krystaliczny wygląd parafin w nim zawartych. Ponieważ składniki płynne tak uzyskanego oleju parafinowego są węglowodorami tzw. zasady naftenowej, oddzielenie ich od stałych węglowodorów jest możliwe też za pomocą ekstrakcji furfurolem względnie jakimś innym selektywnym rozpuszczalnikiem działającym w wyższej temperaturze.

Jak na początku zaznaczono, w pierwszych doświadczeniach w niskich temperaturach, stosowano propan bez dodatku krezolu. W doświadczeniach tych zaobserwowano, że dla wydzielenia substancji barwnych w temperaturze około —40°, są potrzebne znacznie niższe ciśnienia, aniżeli w temperaturze pokojowej. Jeżeli substancje barwne zawarte w pozostałościach rop asfaltowych wydzielają się w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu 40 do 50 atmosfer, to w —40° ciśnienie 25 do 30 atmosfer daje analogiczne efekty. Obniżenie ciśnienia wysycenia metanem w temperaturach niskich można wytłumaczyć mniejszą prężnością cząstkową samego propanu, jest też możliwe, że rozpuszczalność metanu w niskich temperaturach jest większa niż w temperaturze pokojowej, skutkiem czego przy niższych ciśnieniach uzyskuje się koncetracje metanu rozpuszczonego dostatecznie wysokie, ażeby spowodować wytrącenie odnośnej frakcji.

W przypadku, prowadzenia ekstrakcji w roztworze propanowym w obecności krezolu w — 40° uzyskuje się tak daleko idące usunięcie substancji barwnych, że przy użyciu np. 50 do 100% krezolu na materiał przerabiany stosowanie metanu pod ciśnieniem jest zupełnie zbyteczne. Przy użyciu jednakowoż butanu i krezolu w niskich temperaturach, bez metanu dostaje się oleje o tak ciemnej barwie, że użycie metanu w celu wytrącenia substancji barwnych jest konieczne. Jeżeli jednakże butan w temperaturze pokojowej wymaga ciśnienia wysycenia metanem około 80 atm. dla wytrącenia substancji barwnych, to w—25° wobec krezolu jest konieczne ciśnienie 40 do 50 atmosfer, zaś w—40° 20 do 40 atm. zależnie od materiału przerabianego.

Jako surowce do doświadczeń odparafinowania przebadano flegmę borysławską, pozostałości polskich rop bezparafinowych, półparafinowych oraz silnie parafinowych typu borysławskiego.

Kilka doświadczeń było wykonanych na pozostałości typu borysławskiego, którą uprzednio uwolniono butanem nasyconym metanem od asfaltu i substancji barwnych. Okazało się, że odparafinowanie takich materiałów nie daje się przeprowadzić za pomocą krezolu w niskich temperaturach, a rafinaty otrzymane wykazały punkt krzepnięcia +30°, w porównaniu z —10°, gdy do doświadczenia w analogicznych warunkach użyto materiał surowy, a więc zawierający

[5]) Oil Gas J. **32** (1934) Marzec.

asfalty i substancje barwne. Jak z tego wynika przejście parafin do fazy krezolowej jest zależne od zawartości asfaltu w materiale przerabianym. Wytłumaczyć to zjawisko, można w ten sposób, że krezol zawierający asfalt względnie substancje barwne, ma inną korzystniejszą zdolność zwilżania, a tym samym i okludowania stałych parafin, które dzięki tej własności zostają w tym krezolu zatrzymane. Podobnie w przypadku przeróbki flegmy borysławskiej, która jako produkt destylacji zawiera małe tylko ilości asfaltu, obserwowano, że parafiny niechętnie przechodzą do fazy krezolowej i raczej wykazują tendencję do tworzenia zawiesiny w fazie górnej, a więc identycznie jak w przypadku przeróbki materiałów uwolnionych uprzednio od asfaltu i substancji barwnych.

Przechodząc do części szczegółowej, na tablicy 1 mamy przedtawione własności olejów otrzymanych z pozostałości typu bezparafinowego, przez przeróbkę w roztworze wysoko procentowego propanu. Po rozcieńczeniu surowca propanem usunięto asfalt w ilości 20%, a następnie roztwór po dodaniu 50% krezolu ochłodzony do temperatury —40°. Fazę dolną krezolową zawierającą substancje barwne oraz stałe węglowodory odpuszczono, a z fazy górnej po odpędzeniu propanu i resztek krezolu otrzymano olej oznaczony nr. 1. Przez dalszą rafinację tego oleju 100% krezolu otrzymano olej nr. 2. Dla porównania przerobiono tę samą pozostałość w analogicznych warunkach rozcieńczenia propanem w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem wysycenia metanem 40 atmosfer bez dodatku krezolu i otrzymano olej nr. 3.

Duże różnice w temperaturze krzepnięcia oraz odporności na utlenianie tego oleju w porównaniu z olejami otrzymanymi w niskich temperaturach są wyraźnie widoczne. Zaznaczyć należy, że identyczne niskie temperatury krzepnięcia były z tego surowca otrzymane przez stosowanie temperatury chłodzenia —25°.

Na tablicy 2 są przedstawione wyniki przeróbki pozostałości Rypne. Pozostałość ta typu półparafinowego, uwolniona od asfaltu i substancji barwnych propanem i metanem w temperaturze pokojowej pozwala otrzymać produkt o temperaturze krzepnięcia 10°. Ze względu na poważną ilość stałych węglowodorów w niej zawartych stosowano w czasie przeróbki dodatek 100% krezolu konieczny dla otrzymania fazy krezolowej o odpowiedniej płynności.

Oleje nr. 1 i 2 były otrzymane w różnych temperaturach przy pozostałych warunkach takich samych. Przez redukcję oleju nr. 2 otrzymano oleje nr. 2a i 2b, które jak widać, wykazują znacznie lepsze temperatury krzepnięcia.

Na tablicy 3 są przedstawione wyniki przeróbki kilku pozostałości typu borysławskiego, które odasfaltowane i uwolnione od substancji barwnych propanem i metanem w temperaturze pokojowej wykazują temperatury krzepnięcia powyżej 30°. Ze względu na dużą zawartość stałych węglowodorów stosowano przy przeróbce tych pozostałości w niskich temperaturach 200% krezolu.

Olej nr. 1 był otrzymany z pozostałości pochodzącej z 5. kotła baterii 8 kotłów destylujących pod normalnym ciśnieniem. Olej nr. 1a był otrzymany z tej samej pozostałości przy mniejszym rozcieńczeniu. Własności tego oleju niewiele różnią się od poprzedniego, jedynie wydajność jego jest nieco mniejsza.

TABLICA 1.

Pozostałość mieszana typu bezparafinowego o własnościach: ciężar gat. 0,977, zapalność 234°C, temperatura krzepnięcia —1°C, wiskoza w 100°C, 7,89°E.

Nr	Temperatura	Ciśnienie wysycenia CH_4	Ilość propanu 91%	Ilość krezolu	Wydajność	Ciężar właśc.	Wiskoza w °E		V. I.	Temperatura krzepnięcia	% asfaltu twardego po utlenieniu według D. T. D. 109
							w 50°C	w 98.9°C			
1	— 40°	—	300%	50%	60,5	0,9375	34,6	3,5	44	—18° płynny	1,74%
2	—	—	—	100%	40,2	0,922	27,18	3,27	64	—18° płynny	0%
3	pokojowa	40 atm	300%	—	54,6	0,9365	26,1	2,97	40	0°	5,06%

TABLICA 2.

Pozostałość Rypne o własnościach: C. wł. 0,9335, zapalność 210°C, temperatura krzepnięcia 2°C, wiskoza w 100°C 2,9°E.

Nr	Temperatura	Ciśnienie wysycenia CH_4	Ilość butanu w % na pozost.	Ilość krezolu w % na pozost.	Wydajność	Ciężar właściwy	Wiskoza w °E		V. I.	Temperatura krzepnięcia
							w 50°C	w 98,9		
1	—25°C	50	250	100	52,3	0,919	12,99	2,27	66	— 3°C
2	—40°C	40	300	100	45	—	10,12	2,01	67	—11°C
2a	Redukat 79%-wy z oleju Nr 2						19,1	2,7	65	—16°C
2b	Redukat 62%-wy z oleju Nr 2						29,0	3,35	63	— 18° płynny

TABLICA 3.
Pozostałości typu borysławskiego otrzymane z 5. 6. i 8.-go kotła ciągłej baterii destylacyjnej.

Nr	Kocioł	Temperatura	Ilość butanu w % na pozostałość	Ilość krezolu w % na pozostałość	Ciśnienie wysycenia metanem	Wydajność	Ciężar właściwy	Wiskoza w °E w 50°C	Wiskoza w °E w 98,9°C	V. I.	Temp. krzep.	% asfaltu twardego po utlenieniu wg. D. T. D. 109
1	5	—40°C	300	200	35	34,5	0,912	11,26	2,15	69	—11	2,01%
1a	5	—40°C	200	200	35	24,35	0,909	9,61	2,03	73	—11	1,4 %
2	6	—39°C	300	200	30	32	0,917	17,16	2,64	76	— 8	0,69%
3	8	—38°C	200	200	20	30	0,924	26,41	3,17	74	—12	0,35%

Olej nr 2 był otrzymany przez przeróbkę pozostałości z 6. kotła tej samej baterii, a daty oleju nr 3 odnoszą się do przeróbki pozostałości z 8 kotła.

Duże różnice w odporności na utlenienie tych olejów, na korzyść olejów otrzymanych z pozostałości cięższej, są wyraźnie widoczne.

Podobnie jak to przedstawiono dla olejów otrzymanych z pozostałości Rypne, można przez redukcję oleju nr 1 otrzymać produkt odpowiadający pod względem temperatury krzepnięcia stawianym dzisiaj wymaganiom.

Na zakończenie można jeszcze zauważyć, że pracując propanem zamiast butanu prawdopodobnie dałoby się z surowców silnie parafinowych uzyskać korzystniejsze wyniki, jeśli chodzi o temperatury krzepnięcia uzyskanych olejów, gdyż, jak wiadomo, propan posiada mniejszą zdolność rozpuszczania stałych węglowodorów, niż butan. W istocie rzeczy pracując z pozostałością Rypne w temperaturze —43° w roztworze propanowym wobec krezolu, otrzymano olej krzepnący w —22°. Doświadczeń tych jednakowoż nie można było reprodukować, gdyż w dalszych doświadczeniach dysponowano jedynie butanem.

S t r e s z c z e n i e.

Przez ekstrakcję pozostałości rop asfaltowych w roztworze propanu lub butanu, ewentualnie nasyconego metanem, w obecności krezolu otrzymano w niskich temperaturach oleje odparafinowane. Parafina w tych doświadczeniach przechodziła w postaci okludowanej do fazy krezolowej. Tak pomyślana ekstrakcja posiada tę zaletę, że odprowadzenie parafiny odbywa się razem z krezolem, w postaci fazy płynnej, co dla ciągłego ruchu jest wygodniejsze aniżeli filtrowanie. Pracując w roztworze butanu dla otrzymania jasnych olejów konieczne jest nasycenie go metanem, które w niskich temperaturach jest niższe niż w przypadku temperatury pokojowej.

Pracując propanem stosowanie metanu wobec 50 do 100% krezolu jest zbyteczne. Wyniki doświadczeń laboratoryjnych przedstawiono na przykładach polskich rop mało i silnie parafinowych.

SUMMARY.

Dewaxed oils have been obtained by extraction at low temperatures of petroleum residues in propane or butane solution eventually saturated with methane in the presence of technical cresol, the waxes passing from the charge stock to the cresol phase. Such treatment enables the waxes to be removed together with the cresol by which they are retained, thus obviating the need of filtration.

The presence of asphalt or colour bodies in the charge stock seems to be necessary to obtain effective dewaxing.

For the removal of colour bodies when working with butane as a solvent it is necessary to saturate it with methane under a pressure which is much lower at low temperatures than at normal temperature. When working with propane and 50% to 100% cresol, it is not necessary to use methane for the removal of colour bodies.

The exemples submitted are the results of laboratory experiments in which Polisch crudes of varying wax content were used.

Nowa teoria pionowych prądów gazów i cieczy w aparatach przemysłowych

Nouvelle théorie des courants verticaux dans les appareils industriels

Prof. Czesław GRABOWSKI

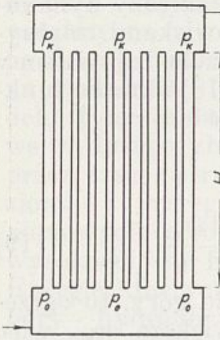
Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 12 października 1938

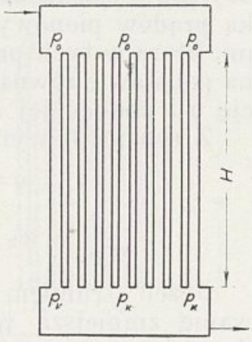
W artykule niniejszym mam zamiar wyjaśnić dynamikę pionowych prądów gazów i cieczy ogrzewanych i studzonych w aparatach przemysłowych, mając na myśli przede wszystkim aparaty przemysłu chemicznego.

1. Przekształcenie równania D. Bernoullego dla prądów o zmieniającym się ciężarze wł.

Przypuśćmy, że taki prąd przepływa przez szereg pionowych kanałów lub rur (np. w zagrzewaczach lub w aparatach Cowpera), a więc składa się z całego szeregu oddzielnych strumieni, posiadających stały przekrój f; albo też załóżmy, że (choćby z pewnym przybliżeniem) prąd taki można w myśli podzielić na wyżej omówione strumienie. (rycina 1 i 2).



Rycina 1.



Rycina 2.

Równanie różniczkowe D a n i e l a B e r n o u l l e g o słuszne zarówno dla cieczy, jak i dla gazów posiada następującą postać dla ruchu ustalonego strugi pionowej:

$$dp + \gamma dz \pm \frac{\gamma}{g} w dw = 0 \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie γ ciężar właściwy płynu (tj. cieczy lub gazu), prędkość

$$w = \pm dz : d\tau > 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

tj. kierunek prądu przyjmujemy za dodatni kierunek prędkości, więc znak $+$ stosujemy do prądów unoszących się w górę, znak $-$ do prądów opadających; z współrzędna pionowa τ czas[1])

Z prawa ciągłości prądu wynika, że ilość płynu G_{sek}, która w jednostkę czasu przepływa przez pionowy kanał o stałym przekroju f

$$G_{sek} = fw\gamma = \text{const} > 0\text{, lub}$$

$$G_{sek} : f = q = w\gamma = \text{const} \quad . \quad . \quad (3)$$

gdzie q nazywać będziemy s p r a w n o ś c i ą prądu lub strumienia. A zatem zależność pomiędzy prędkością i cięż. wł. na różnych poziomach prądu lub strumienia wyrazi się hyperbolą równoboczną. A zatem drugi wyraz równania (1) przyjmie postać:

$$\gamma dz = \pm w\gamma d\tau = \pm q d\tau \quad . \quad . \quad (4)$$

Więc dla płynów o zmiennym γ i stałym przekroju strumienia f równanie D a n i e l a B e r n o u l l e g o (1) może być wyrażone jako funkcja $q = \text{const}$:

$$dp \pm q d\tau + \frac{q}{g} dw = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

W równaniu (5) wszystkie wyrazy są różniczkami zupełnymi.

Niechaj ciśnienie w zbiorniku, z którego wypływają oddzielne strumienie, równa się p_0, a ciśnienie w zbiorniku, w którym strumienie się łączą p_k. Ciężar wł. płynu uchodzącego z pierwszego zbiornika γ_0 dla wszystkich strumieni będzie jednakowy, natomiast ciężar wł. γ_k strumieni wchodzących do zbiornika drugiego może być różny; odpowiednie prędkości niechaj będą w_0, w_k. Wtedy po scałkowaniu równania (5) otrzymamy:

$$p_k - p_0 \pm q\tau + \frac{q}{g} \cdot (w_k - w_0) = 0 \quad (6)$$

gdzie τ czas, w ciągu którego strumień przepływa pomiędzy zbiornikami.

Zauważymy, że

$$q\tau = \frac{G_{sek}}{\tau} \tau = G : f \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

gdzie G będzie to ciężar płynu, wypełniającego rurę lub kanał.

Stosując do ostatniego wyrazu równania (6) równanie (3) otrzymamy, że

$$\frac{q}{g} w = \gamma \frac{w^2}{g} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Więc równanie (4) możemy przedstawić w postaci:

$$p_0 + \frac{\gamma_0 w_0^2}{g} = p_k + \frac{\gamma_k w_k^2}{g} \pm \frac{G}{f} \quad (9)$$

W równaniu tym, słusznym dla pionowego strumienia o stałym przekroju i zmiennej temperaturze, energia kinetyczna płynu posiada dwa razy większą wartość, niż dla prądów o stałym γ i zmiennym f.

Jeżeli oznaczymy $G : f = P$, to P oznaczać będzie ciśnienie hydrostatyczne słupa płynu w rurze, a równanie (9) otrzyma postać:

$$p_0 + \gamma_0 \frac{w_0^2}{g} = p_k + \frac{\gamma_k w_k^2}{g} \pm P \quad . \quad (10)$$

Jeżeli średni ciężar właściwy płynu w rurze oznaczymy γ_m, wysokość rury H,

$$\text{to } P = H \gamma_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Hydromechanika techniczna w równaniu różniczkowym (5) uwzględnia również opory hydrauliczne, a wtedy otrzymamy zamiast (5)

[1]) Wykład równania Bernoullego dostosowany do poziomu technicznego wykształcenia naszych inżynierów chemików podałem w §5 podręcznika *Podstawy hydromechaniki przemysłu chemicznego.* Warszawa 1938. Wydanie Kasy im. Mianowskiego str. 19—21. W podręczniku tym w równ. (12) i (14) str. 20 mamy tylko jeden znak $+$ dla prądów różnych kierunków, gdyż oś prądu skierowana w górę przyjęta została za dodatni kierunek prędkości w.

$$dp \pm q\,d\tau + \frac{q}{g}\,dw + \gamma\,dZ = 0 \quad . \quad (12)$$

Ponieważ trzy pierwsze wyrazy równania są różniczkami zupełnymi, więc i wyraz ostatni musi być różniczką zupełną. Na opory te mamy jedynie wzory empiryczne. Jeżeli oznaczymy:

$$\int_0^k \gamma\,dZ = \gamma_m Z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

to dla płynów rzeczywistych, dających opory hydrauliczne, równanie (6) otrzyma postać:

$$p_0 + \frac{w_0}{g}\gamma_0 = p_k + \frac{w_k^2}{g}\gamma_k \pm P + Z\gamma_m \quad (14)$$

Oznaczmy

$$p_0 - p_k + \frac{w_0^2}{g}\gamma_0 = a\Delta \quad . \quad . \quad (15)$$

gdzie ciężar właściwy wody $\Delta = 1\,\frac{\mathrm{mgr}}{\mathrm{mm}^3}$ (16), zaś a jest to zastępczy słup wodny, o którym mowa będzie później. Przeliczmy opory hydrauliczne $Z\gamma_m$ na końcową energię kinetyczną, przyjmując

$$\gamma_m Z = \varphi_k \gamma_k \frac{w_k^2}{g} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Oznaczmy $1 + \varphi_k = \psi$. Wtedy równanie (14) otrzyma uproszczoną postać

$$a\Delta \mp P = \psi\,\gamma_k \frac{w_k^2}{g} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

która wyjaśnia nam zależność pomiędzy prędkością strumienia i parametrami jednakowymi dla wszystkich strumieni p_0, p_k, w_0, g_0 oraz parametrami ψ i γ_k, które dla różnych strumieni mogą być różne.

Rozróżniamy prądy pionowe naturalne i nienaturalne. Prądami naturalnymi nazywamy prądy, w których zmiany ciężaru właściwego płynu powiększają sprawność prądu, a zatem jako prądy naturalne traktujemy zwykle prądy ogrzewane, gdy unoszą się do góry i studzone, gdy opadają w dół. Prądy odwrotne, w których zmiana ciężaru właściwego hamuje prąd, nazywamy nienaturalnymi.[2])

Jako przykład aparatu o prądach naturalnych służyć może pionowy zagrzewacz cieczy lub powietrza, ogrzewany parą nasyconą lub gazami spalinowymi. Według tego typu najczęściej budowane są zagrzewacze cieczy w przemyśle chemicznym (np. tzw. kaloryzatory w baterii dyfuzyjnej w cukrownictwie ogrzewane parą wodną nasyconą); również według tego typu budowane bywają i inne analogiczne aparaty, np. deflegmatory w aparatach rektyfikacyjnych[3]), wszelkiego rodzaju kondensatory powierzchniowe, ekonomizery do zagrzewania wody lub powietrza, gazami kominowymi itp.

W aparatach tego typu p_0 i p_k będą to absolutne ciśnienia hydrodynamiczne u wlotu płynu ogrzewanego do rurek zagrzewacza i u wylotu; H wysokość rurek.

2. Sprawność prądów pionowych.

Aby wyjaśnić związek pomiędzy dynamiką prądów pionowych i zjawiskami cieplnymi, które w tych prądach zachodzą, musimy na podstawie równań (3) i (18) określić funkcję q i zbadać jej zależność od γ.

Z równ. (3) wynika, że

$$q = w_k \gamma_k,$$

$$\frac{dq}{d\gamma_k} = w_k + \gamma_k \cdot \frac{dw_k}{d\gamma_k} \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Jeżeli strumień płynie do góry, to ogrzewanie zmniejsza γ_k i powiększa w_k, więc $dw_k : d\gamma_k < 0$, a wtedy możliwy jest przypadek, że

$$w_k + \gamma_k \cdot \frac{dw_k}{d\gamma_k} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

tj. funkcja q posiada maksimum lub minimum. Natomiast dla prądów opadających $dw_k : d\gamma_k > 0$, więc funkcja q nie posiada ani maksimum, ani minimum. Lecz bliższe zbadanie tej funkcji wymaga wyprowadzenia wniosków z równania (18).

Aby dyskusję równania (14) przeprowadzić na modelu wodnym[4]) stosuję następujące symbole zastępcze:

$$P = k\Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$a\Delta$ według równania (15);

$$\gamma_m Z = \int_0^k \gamma\,dZ = \Delta Z_w \quad . \quad . \quad (22)$$

gdzie ciężar właściwy wody Δ według równania (16); a, k, Z_w będą to wysokości słupów wodnych, wyrażone w mm; wreszcie przyjmuję, że energia kinetyczna zastępczych strumieni wodnych

$$\Delta c^2 : 2\,g_{mm} = \gamma_k w_k^2 : g \quad . \quad . \quad (23)^{5)}$$

[2]) Jak zobaczymy niżej, stosowanie powyższej definicji prądów naturalnych do prądów, które unoszą się w górę, nie zawsze jest słuszne.

[3]) np. deflegmator systemu Ad. Pietrasiewicza, który opisałem w Przemyśle Chem. 17, 55 (1933) W deflegmatorze tym faza gazowa posiada prąd nienaturalny.

[4]) W pracy: *Zasady hydraulicznej teorii ciągu*. Technika cieplna 1929—32, starałem się teorię prądów o zmiennej temperaturze wyjaśnić na wyobrażalnych modelach wodnych, czego twórca hydraulicznej teorii ciągu rosyjski profesor Grum-Grzymajło w pracach swoich wyraźnie nie czynił.

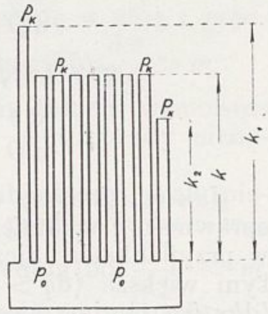
[5]) Zwracam uwagę, że w równaniu (20) γ jest to ciężar właściwy u wylotu płynu z rurki (a bynajmniej nie ciężar właściwy γ_m, jakby pozornie wydać się mogło.)

gdzie prędkość wody c wyrażamy w mm, przyśpieszenie $g_{mm} = 9810$ mm/sek². A więc dla wyobrażalnego modelu wodnego, którym zastępować będziemy prądy pionowe na podstawie równania (18) i następnych otrzymamy

$$a \mp k = c^2 : 2g_{mm} + Z_w \quad . \quad . \quad (24)$$

Znak górny (—) stosuje się do prądów płynących w górę, dolny (+) do prądów płynących w dół[6]).

Rozpatrzmy teraz prądy unoszące się w górę. Fizyczne znaczenie równania (22) widzimy na wyobrażalnym modelu pokazanym na rycinie 3. Na modelu tym woda wypływa z dużego zbiornika przez szeroką rurę poziomą i szereg rurek pionowych p o różnej wysokości k_1, k_2 itd. Energię kinetyczną i opory hydrauliczne w zbiorniku i rurze poziomej możemy pominąć, a wtedy c_1, c_2..... Z_1 Z_2..... będą to prędkości i opory hydrauliczne w poszczególnych rurkach pionowych.


Rycina 3.

Określmy teraz sprawność, dowolnego strumienia rzeczywistego dla prądu płynącego w górę.

Na podstawie równań (14, 15, 21) otrzymamy

$$(a - k)\Delta = \gamma_k w_k^2 : g + Z\gamma_m = \psi \gamma_k w_k^2 : g \quad (28)$$

$$w_k = \sqrt{\frac{g\Delta}{\Psi \gamma_k}} . \sqrt{a - k} \quad . \quad . \quad (29)$$

$$q = w_k \gamma_k = \sqrt{g\Delta : \psi} . \sqrt{Y} \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

$$Y = \gamma_k (a - k) \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

O ile przyjmiemy $\psi = \text{const}$, to funkcja Y będzie proporcjonalna do q^2, więc w przypadkach, gdy $a = \text{const}$,

$$dY : d\gamma_k = (a - k) - \gamma_k \, dk : d\gamma_m \quad . \quad (32)$$

$$dk : d\gamma_k = \frac{H}{\Delta} . d\gamma_m : d\gamma_k =$$

$$= (k : \gamma_m) \; (d\gamma_m : d\gamma_k) \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

$$dY : d\gamma_k = a - k\left(1 + \frac{\gamma_k}{\gamma_m} . \frac{d\gamma_m}{d\gamma_k}\right) = a - k\mu \quad (34)$$

gdzie $\gamma_k \leqslant \gamma_m$; natomiast gdy $\gamma_0 = \text{const}$ $d\gamma_k > d\gamma_m$

$$\mu = 1 + \frac{\gamma_k}{\gamma_m} . \frac{d\gamma_m}{d\gamma_k} = \frac{d(\gamma_m \gamma_k)}{\gamma_m \, d\gamma_k} > 0 \quad (35)$$

gdyż

$$d\gamma_m : d\gamma_k > 0$$ [7])

W celu uproszczenia dalszych wywodów matematycznych[8]) założymy prostoliniową zależność γ od drogi:

$$\gamma_m = (\gamma_0 + \gamma_k) : 2 \quad . \quad . \quad (37)$$

skąd, gdy $\gamma_0 = \text{const}$,

$$d\gamma_m : d\gamma_k = 1 : 2 \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

$$\mu = 1 + \gamma_k : 2\gamma_m < 1{,}5 \quad . \quad . \quad (39)$$

Maksimum albo minimum sprawności q będziemy mieli wtedy, gdy

$$dY : d\gamma_k = a - k_{kr}\mu = 0 \quad . \quad . \quad (40)$$

Na podstawie równań (38) i (39) otrzymamy drugą pochodną:

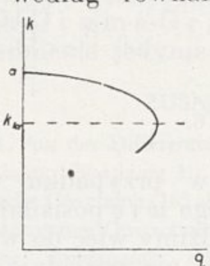
$$d^2Y : d\gamma_k^2 = -d(k_{kr}\mu) : d\gamma_k = -H : \Delta < 0 \quad (41)$$

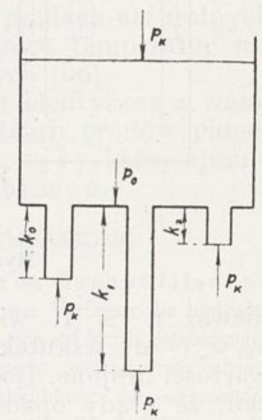
Więc q osiąga maksimum, gdy według (39) i (40)

$$a = k_{kr}\mu < 1{,}5\, k_{kr} \quad . \quad . \quad (42)$$ [9])

Zależności te pokazane zostały na wykresie 4.

W analogiczny sposób według równań (18 i 24) możemy zbadać sprawność prądów płynących w dół. Zależnie od tego, czy $a > 0$,


Rycina 4.


Rycina 5.

[6]) Jest to równanie analogiczne do równania, które podałem w „Technice cieplnej" **7**, 204 (1929) dla wyobrażalnego modelu wodnego, zastępującego prąd gazów ogrzewających kocioł parowy. Dla kotła parowego

$$a\Delta = H\gamma_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

$$k\Delta = H\gamma_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

H—jest to wysokość komina; γ_p — ciężar właściwy powietrza atmosferycznego, γ_k — średni ciężar właściwy gazów w kominie, Z—słup wodny, zastępujący opory hydrauliczne w instalacji kotłowej od popielnika do wylotu z komina; wreszcie

$$\Delta c^2 : 2g_{mm} = \gamma_k w_k^2 : 2g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

gdzie w_k — prędkość gazów uchodzących z komina.

[7]) W teorii sprawności komina (l. c.) nie uwzględniałem zmienności ciężaru właściwego gazów w kominie przyjmując $\gamma_m = \sim \gamma_0 = \sim \gamma_k$, otrzymałem więc, że

$$dY : d\gamma_k = a - 2k = H(\gamma_p - 2\gamma_k) : \Delta \quad . \quad (36)$$

gdzie γ_p — cięż. wł. powietrza, H = wysokość komina. W przypadku tym $\mu = 2$, maksimum. q będzie, gdy $\gamma_p = 2\gamma_k$, $k = a : 2$, temperatura absolutna w kominie $T_{kom} = 2\,T_{pow}$ jest dwa razy większa od temperatury powietrza atmosferycznego.

[8]) Jak zobaczymy niżej rezultaty tych wywodów mają dla inżynierów przede wszystkim znaczenie jakościowe.

[9]) Mowa tu rozumie się, jedynie o prądach normalnych, gdy $w > 0$, $q > 0$. Sprawa tzw. prądów konwekcyjnych będzie tematem dalszych rozważań.

6, czy $a < 0$, otrzymujemy dwa różne wyobrażalne modele wodne (ryciny 5 i 6). Dla tych obydwóch przypadków otrzymamy:

$$(a+k)\,\Delta = \psi\,\gamma_k\, w_k^2 : g \quad . \quad (43)$$

skąd

$$w_k = \sqrt{g\,\Delta : \psi\,\gamma_k} \,.\, \sqrt{a+k} \quad . \quad . \quad (44)$$

$$q = \sqrt{g\,\Delta : \psi} \,.\, \sqrt{Y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

gdzie

$$Y = \gamma_k (a+k) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

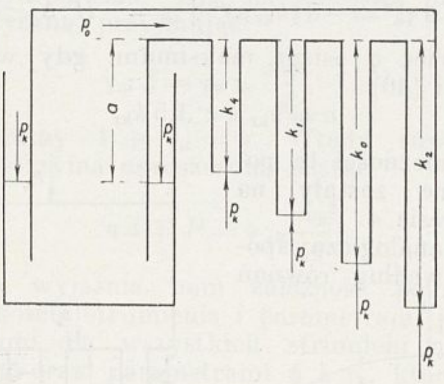
$$\mathrm{d}Y : \mathrm{d}\gamma_k = a + k + \gamma_k\, \mathrm{d}k : \mathrm{d}\gamma_k \quad . \quad (47)$$

Więc zakładając prostoliniową zależność g od drogi i uwzględniając równania (35) słuszne dla obydwóch kierunków prądu, otrzymamy:

$$\mathrm{d}Y : \mathrm{d}\gamma_k = a + k\,\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

$$\mathrm{d}^2 Y : \mathrm{d}\gamma_k^2 = H : \Delta > 0 \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

gdzie według (35) $\mu > 0$ według (39) $\mu < 1{,}5$. Więc funkcja Y posiada minimum w przypadku, gdy $k_{kr} = -a : \mu > 0$. A zatem minimum sprawności prądu mielibyśmy wtedy, gdy $a < 0$ oraz $k_{kr} = -a : \mu$ (50). Lecz ponieważ $\mu > 1$, więc w przypadku tym $k_{kr} < (-a)$, wskutek czego w i q posiadałyby wartości urojone. Dochodzimy więc do wniosku, że prądy opadające nie posiadają ani maksimum ani minimum sprawności q, co już poprzednio udowodniliśmy na podstawie dyskusji równania (19).



Rycina 6.

Widzimy więc, że dla prądów **o p a d a j ą c y c h z a w s z e** w miarę wzrostu γ sprawność prądu q wzrasta.

3. *Z j a w i s k a c i e p l n e w p r ą d a c h p i o n o w y c h.*

Dodatnia lub ujemna ilość ciepła dostarczona w jednostkę czasu do strumienia

$$Q = f\,q\,c\,\vartheta \gtreqless 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

gdzie c = ciepło wł. płynu, ϑ = dodatni lub ujemny przyrost temperatury płynu w strumieniu o wysokości H, więc

$$f\,c\,\vartheta = Q : q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

gdzie

$$Q \gtreqless 0, \qquad q > 0.$$

Aby porównać dwa strumienie o jednakowym przekroju f, które podczas przepływu drogi H pobrały w jednostkę czasu różne ilości ciepła Q, różniczkujemy równanie (52).

$$f\,c\,.\,\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}Q} = \frac{1}{q}\,.\left(1 - \frac{Q}{q}\,.\,\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}Q}\right) \quad . \quad (53)$$

A zatem gdy $Q\,\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q > 0$, to

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}Q} < \frac{1}{f\,q\,c} = m \quad . \quad . \quad (54)$$

gdy $Q\,\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q < 0$, to

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}Q} > \frac{1}{f\,q\,c} = m \quad . \quad . \quad (55)$$

Jak widzieliśmy w rozdziale 2 (rycina 4), sprawność q strumieni, które płyną w górę, w przypadkach najczęściej spotykanych jest tym większa ($\mathrm{d}q > 0$), im mniejsze jest k ($\mathrm{d}k < 0$), tj. im więcej ciepła pobiera strumień ogrzewany ($Q > 0$, $\mathrm{d}Q > 0$) na drodze H, lub im mniej ciepła traci strumień studzony ($Q < 0$, $\mathrm{d}Q > 0$), więc dla strumieni płynących w górę (gdy $k > k_{kr}$) $\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q > 0$. Więc ($Q > 0$) dla prądów ogrzewanych $Q\,\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}Q} > 0$, dla prądów ($Q < 0$) chłodzonych $Q\,\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}Q} < 0$.

Lecz zależność ta posiada pewną granicę, gdyż ze wzrostem Q ciężar właściwy γ maleje, co obniża sprawność q. Gdy $k < k_{kr}$, mamy stosunek odwrotny do wyżej omówionego: sprawność prądu maleje wraz ze spadkiem k tj. ze wzrostem Q, więc $\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q < 0$. Więc dla prądów ($Q > 0$) ogrzewanych $Q\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q < 0$, dla prądów ($Q < 0$) chłodzonych $Q\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q > 0$. Jeżeli prędkość w punkcie krytycznym (k_{kr}) oznaczymy w_{kr} to pierwszy najczęściej spotykany przypadek będziemy mieli wtedy, gdy $w < w_{kr}$, drugi gdy $w > w_{kr}$.

Natomiast dla prądów opadających zawsze q jest tym większe ($\mathrm{d}q > 0$), im większe jest k, a więc im mniej ciepła pobrał strumień ogrzewany ($Q > 0$, $\mathrm{d}Q < 0$), lub im więcej oddał ($Q > 0$, $\mathrm{d}Q < 0$) strumień studzony, więc zawsze dla prądów płynących w dół $\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q < 0$. Więc (gdy $Q > 0$) dla prądów ogrzewanych $Q\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q < 0$, dla prądów chłodzonych $Q\mathrm{d}q : \mathrm{d}Q > 0$.

Stosując rozumowania powyższe do równ. (53, 54, 55), dochodzimy do następujących wniosków:

1) Rozpatrując prądy ogrzewane widzimy, że

a) gdy prądy takie płyną w górę z prędkością $w < w_{kr}$, to według (54) $\mathrm{d}\vartheta : \mathrm{d}Q < m$.

Ponieważ dla prądów takich powiększając ogrzewanie powiększamy q, więc będą to prądy naturalne.

b) Natomiast gdy prąd pionowy ogrzewany płynący w górę posiada prędkość $w > w_{kr}$

c) lub płynie w dół, to według (55) $d\vartheta : dQ > m$.

Prądy (b) i (c) są prądami nienaturalnymi, gdyż w prądach takich wzmożone ogrzewanie zmniejsza q.

2) Dla prądów chłodzonych ($Q<0$) mamy stosunki odwrotne:

a) gdy prądy takie płyną w górę z prędkością $w < w_{kr}$, to według (55) $\frac{d\vartheta}{dQ} > m$.

a ponieważ w prądach takich wzmożone chłodzenie zmniejsza q, są to prądy nienaturalne.

b) Natomiast gdy chłodzony prąd pionowy płynie w górę z prędkością $w > w_{kr}$,

lub c) opada w dół, to według (55) $\frac{d\vartheta}{dQ} < m$.

Prądy (b) i (c) są prądami naturalnymi, gdyż powiększając chłodzenie powiększamy q.

Widzimy więc, że o ile prąd pionowy naturalny możemy podzielić na oddzielne strumienie o stałym jednakowym przekroju f, to w tych strumieniach, które są słabiej lub silniej ogrzewane lub chłodzone od głównej masy strumieni $d\vartheta : dQ < m$; natomiast w analogicznych warunkach w prądach nienaturalnych $d\vartheta : dQ > m$.

Stąd dochodzimy do wniosku, że pionowe prądy naturalne w aparatach przemysłowych (rozumiane w tym sensie, jaki w pracy niniejszej został wyjaśniony) dają mniejsze odchylenia od równomiernego chłodzenia lub ogrzewania niż analogiczne prądy nienaturalne. Lecz z równań (53 i 54) bynajmniej nie wynika, by można było liczyć na pełne wyrównanie temperatur w prądach naturalnych[10]).

O ile zatem większość omawianych przez nas strumieni w jednostkę czasu na jednostkę przekroju pobiera $Q \gtreqless 0$ ciepła a wskutek tego uzyskuje przyrost temperatury $\vartheta \gtreqless 0$, a oddzielne strumienie płyną w odmiennych warunkach cieplnych (np. gdy kierunek prądu jest naturalny uzyskują Q_1 i ϑ_1, gdy nienaturalny Q_2 i ϑ_2), to

$$\left(\frac{\vartheta_1 - \vartheta}{Q_1 - Q}\right)_{natur.} < \left(\frac{\vartheta_2 - \vartheta}{Q_2 - Q}\right)_{nienatur.} \quad . \quad . \quad (56)$$

Teoria prądów pionowych w pracy niniejszej wyłożona (aczkolwiek nie jest zupełnie ścisła choćby wskutek założenia, że $f =$ const) rzuca nowe światło na teorię prądów pionowych opracowaną jedynie jakościowo przez G r u m a-G r z y m a j ł ę i wprowadza do tej teorii pewne poprawki[11]), których domaga się praktyka[12])

Bliższe omówienie tych poprawek, a przede wszystkim sprawa prądów konwekcyjnych (niedostatecznie wyjaśniona przez G r u m a-G r z y m a j ł ę) stanowić będą temat pracy następnej.

S t r e s z c z e n i e i w n i o s k i.

1) Na podstawie różniczkowej postaci równania D. B e r n o u l l e g o (1) autor ustala równanie hydrodynamiczne (18) dla prądów pionowych ogrzewanych lub chłodzonych o stałym przekroju f i dochodzi do wniosku, że fq wydatek takich prądów płynących w górę posiada pewne maksimum zależne od średniego ciężaru właściwego prądu γ_m i od różnicy pomiędzy ciśnieniem dolnym i górnym. Wskutek tego w przypadkach, gdy prądy płyną w górę z prędkością większą od prędkości krytycznej, autor jako prądy naturalne uważa prądy chłodzone, natomiast odpowiednie prądy ogrzewane uważa za nienaturalne.

2) Uwzględniając ogrzewanie lub chłodzenie prądów pionowych (51) (53) autor dochodzi do wniosku, że nierównomierne ogrzewanie lub chłodzenie w prądach naturalnych powoduje mniejszą różnicę temperatur niż w prądach nienaturalnych (56).

3) Wnioski te nie są identyczne z wnioskami z hydraulicznej teorii prądów pionowych G r u m a-G r z y m a j ł y, który ujmuje zagadnienie jedynie jakościowo.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Aus der Differentialform der B e r n o u l l i s c h e n Gleichung (Gleichung 1.) leitet der Verfasser die hydrodynamische Gleichung (18) ab, die sich auf Vertikalströmungen von konstatem Querschnitt f bezieht, welche unter gleichzeitiger Erwärmung oder Abkühlung der strömenden Gase erfolgen. Verfasser gelangt auf diesem Wege zu der Folgerung, dass die Durchflussmenge fg der aufwärts gerichteten Strömungen ein Maksimum besitzt, dessen Wert von dem mittleren spezifischen Gewicht γ_m der strö-

[10]) Rozumie się, że w prądach nie podzielonych na oddzielne strumienie możliwe jest pewne, (czasami jednak nieznaczne) wyrównanie temperatur wskutek zetknięcia się strumieni o różnej temperaturze.

[11] 1) W. G r u m-G r z y m a j ł o. *Płamiennyje pieczi.* Moskwa 1925 cz. II str. 29—31.

2) *Essai d'une théorie des fours à flammes basée sur les lois de l'hydraulique, par* W. E. G r o u m e-G r j i m a ï l o avec une préface de M. H e n r y L e C h a t e l i e r. Paris Dunod 1920 str. 74—76. W przedmowie swej L e C h a t e l i e r mówi; „L'étude de M. le professeur Groume-Grjimailo comporte une idée nouvelle...........Nous devons à l'auteur une sincère reconnaissance pour nous avoir ainsi ouvert des horizons plus étendus. ....La lecture de ce volume ouvrira certainement les yeux à plus d'un ingénieur et provoquera des perfectionnements importants dans l'art du chauffage".

[12]) Potrzeba takich poprawek widoczna jest z rosyjskiego podręcznika: Inż. L i n c z e w s k i j: *Metałłurgiczeskije pieczi*. Moskwa, Leningrad 1936, str. 289— 93

menden Masse, sowie von dem Druckunterschied abhängt. Die nach aufwärts mit einer überkritischen Geschwindigkeit für natürlich angesehen, falls sie einer Abkühlung unterliegen, für unnatürlich dagegen, falls sie einer Erwärmung ausgesetzt sind.

2. Unter Berücksichtingung der Erwärmung bzw. der Abkühlung der Vertikalstömungen (Gleichungen (51 und 52) gelangt der Verfasser zu der Folgerung, dass die ungleimäsiige Erwärmung bzw. Abkühlung in den natürlichen Strömungen einem geringeren Temperaturunterschied bedingt als in den unnatürlichen.

3. Diese Folgerungen stimmen nicht überein mit den sich aus der Theorie vom G r u m-G r z y m a j ł o, ergebenden. Diese hydrodynamische Theorie der Vertikalströmungen behandelt übrigens ihre Aufgabe nur qualitativ.

Żywice syntetyczne fenolowo-formaldehydowe i ich zastosowanie

Les résines phénol-formaldéhydiques de synthèse et leur emploi

Inż. Mieczysław GROCHOWSKI

Nadeszło 4 listopada 1938

Jeszcze w roku 1872 B a y e r opisał pierwszą żywicę sztuczną, otrzymaną przez kondensację fenolu z formaldehydem, lecz dopiero w roku 1907, B a e k e l a n d znalazł możliwość zastosowania tego rodzaju żywic. Jednakże technicznej wartości te żywice nabierają dopiero po wojnie światowej.

Żywice syntetyczne fenolowo-formaldehydowe tworzą się przy wykonaniu kondensacji i polimeryzacji pomiędzy fenolem względnie krezolami a formaldehydem wobec katalizatorów. W zależności od rodzaju surowców, ich jakości, od stosunków wzajemnych, rodzaju katalizatora, ilości katalizatora, warunków polimeryzacji i kondensacji, otrzymuje się żywice różnego rodzaju o określonych, pożądanych własnościach. Jednakże można przeprowadzić ostrą granicę pomiędzy tymi wszystkimi odmianami żywic, mianowicie otrzymujemy dwie odrębne klasy żywic:

1. żywice otrzymane w środowisku kwaśnym,
2. żywice otrzymane w środowisku alkalicznym.

Do pierwszej klasy należą żywice topliwe o określonym punkcie topliwości tzw. żywice nowolakowe, niehartujące się, tzn. że przy podwyższeniu temperatury praktycznie nie zmieniają stanu skupienia w kierunku zwiększenia wielkości cząsteczek. Ta klasa żywic sztucznych odpowiada żywicom naturalnym jak kopale, kalafonia. Do drugiej klasy należą żywice nietopliwe, które nie posiadają określonego punktu topliwości i przy podwyższonej temperaturze zmieniają swój stan skupienia stopniowo twardniejąc, tzn. hartując się; są to żywice tzw. rezolowe. Żywice naturalne, któreby ściśle odpowiadały drugiej klasie żywic sztucznych, nie są znane.

Opisując żywice rezolowe, B a e k e l a n d podał, że w czasie procesu twardnienia, żywica rezolowa przechodzi trzy stopnie kondensacji—A. B. i c. Taki podział praktyczny utrzymał się i obecnie, a więc przez stopień A należy rozumieć taki stan skupienia cząsteczek żywicy, kiedy ta występuje w postaci płynnej lub stałej, gdy może jeszcze być stopiona i rozpuszcza się w spirytusie w dowolnym stosunku. Stopień B jest to taki stan skupienia cząsteczek żywicy, gdy ta występuje w postaci żelu, jest nietopliwa i w spirytusie pęcznieje, lecz się nie rozpuszcza. Wreszcie stopień C jest to taki stan skupienia cząsteczek żywicy, gdy ta występuje w postaci stałej, ściśle zbitej masy nietopliwej i nierozpuszczalnej, ani w organicznych rozpuszczalnikach, ani też w kwasach, czy zasadach.

Zmiany stanu skupienia od A do C mogą następować nie tylko pod działaniem podwyższonej temperatury, lecz również pod działaniem chemikalii, tak kwasów jak i zasad, a także pod wpływem nadmiaru jednego ze składników, mianowicie formaliny. Co do chemizmu powstawania żywic, to nie jest on ostatecznie wyświetlony. Zbadano, że rodzaj kondensacji pomiędzy formaldehydem a fenolem względnie krezolami, jest zależny przedewszystkim od środowiska kwaśnego, bądź zasadowego.

K o n d e n s a c j a k w a ś n a.

Ustalono mianowicie, że przy kondensacji nowolakowej wszystkie grupy hydroksylowe przy rdzeniach fenolowych pozostają wolne, że powstają łańcuchy grup

$$— C_6H_3(OH).CH_2 —$$

a więc pochodne dwuoksydwufenilometanu:

$$C_6H_4(OH).CH_2.C_6H_4(OH).$$

i że powstają związki wielordzeniowe pozbawione grup alkoholowych. Stwierdzono dalej, że wbrew twierdzeniu B a e k e l a n d a i B e n d e r a nowolaki nie tworzą łańcuchów o charakterze eterowym:

$$-CH_2-O-C_6H_4-$$

a również nie posiadają grup fenoksyoksyfenilometanowych

$$HO.C_6H_4.CH_2.OC_6H_5.$$

Natomiast stwierdzono, że polikondensacja fenolu i formaldehydu polega, jak to przypuszczał R a s c h i g, na przyłączeniu cząsteczki formaldehydu do cząsteczki fenolu w szeregu aromatycznym podług schematu:

$$HO.Ar''.H+CH_2O \rightarrow HO.Ar''.CH_2OH,$$

a więc tworzy się przejściowo o- lub p-oksybenzyl, a następnie zachodzi połączenie tego feniloalkoholu z drugą cząsteczką fenolu z wydzieleniem wody na pochodny związek dwufenilometanu:

$$HO.Ar''CH_2OH+H.Ar''.OH \rightarrow$$
$$\rightarrow HO.Ar''.CH_2.Ar''.OH+H_2O.$$

czyli powstaje o-lub p-dwuoksydwufenilometan. Ogólnie i sumarycznie więc reakcja tworzenia się nowolaku może być wyrażona schematem:

$$nCH_2O+(n+1)Ar'OH \rightarrow nH_2O+$$
$$+HO.Ar''.CH_2[Ar.'''(OH).CH_2](n-1)$$
$$Ar''OH,$$

czyli łańcuch cząsteczki nowolaku składa się z grup

$$-Ar'''(OH)CH_2-$$

i zamyka się dwiema grupami fenilowymi

$$-Ar''OH.$$

K o n d e n s a c j a z a s a d o w a.

W środowisku natomiast alkalicznym zachodzą reakcje powstawania alkoholi aromatycznych:

$$C_6H_5OH+CH_2O \rightarrow C_6H_4OH.CH_2OH \text{ tj.}$$

alkohol o- lub p-oksybenzylowy. Przy nadmiarze zaś formaldehydu powstają również dwualkohole, względnie polialkohole:

$$C_6H_3OH.(CH_2OH)_2$$

tj. o-o- lub o-p-dwualkohol. Następnie zachodzą kondensacje tych polialkoholi:

$$CH_2OH.C_6H_3OH.CH_2OH+C_6H_4OH.CH_2OH$$
$$\rightarrow CH_2OH.C_6H_3OH.CH_2.C_6H_3OH.CH_2OH$$

czyli dalej:

$$CH_2OH.C_6H_3OH.CH_2.C_6H_3OH.CH_2.-$$
$$-.-CH_2.C_6H_3OH.CH_2OH.$$

Sumarycznie zatem reakcja tworzenia się rezoli może być wyrażona równaniem:

$$n.Ar'OH+(n+2)CH_2O \rightarrow H_2O+$$
$$+CH_2OH.(Ar'''OH.CH_2)n.Ar'''OH.CH_2OH.$$

Możliwe są następnie układy również pierścieniowe, zamknięte, które ostatecznie prowadzą do tych samych układów dwufenilometanowych co i przy reakcji nowolakowej, a podobieństwo reakcji końcowych u nowolaków będzie tym większe im większy nadmiar formaldehydu wprowadzimy do nowolaku, kiedy to również powstają polialkohole. Reagowanie krezoli z formaldehydem zasadniczo niczym się nie różni od reagowania fenolu z formaldehydem. Ostatecznie we wszystkich tych kondensacjach w końcowym stadium dochodzimy do całego szeregu stałych i mało reaktywnych ciał, które dzięki temu posiadają swe wartości techniczne.

Żywice sztuczne początkowo będące namiastką, a raczej surogaten żywic naturalnych, obecnie coraz więcej tym żywicom dorównują, a nawet nieraz przewyższają je, szczególnie pod względem swej jednolitości i licznych możliwości zastosowania. Do odrębnej klasy zaliczyć można również żywice tak zwane modyfikowane, czyli kopale sztuczne, jak *Albertole, Amberole, Bekacity* itp., które są w równym stopniu rozpuszczalne w benzolu, benzynie i olejach roślinnych. Są to przeważnie nowolaki estryfikowane kalafonią lub kwasami olejów tłuszczowych.

M i e s z a n k i d o p r a s o w a n i a.

Żywice nowolakowe lub rezolowe stosuje się obecnie powszechnie, jako półprodukt do produkcji tak zwanych mieszanek do prasowania w postaci proszku lub kawałków. Te mieszanki oprócz żywicy, zawierają różnego rodzaju napełniacze, nadające cenne własności gotowym wyrobom, mianowiwicie napełniaczami takimi są przeważnie mączka drzewna, azbestowa, włókno i tkaniny azbestowe i tekstylne. Mieszanki do prasowania posiadają własności mięknięcia w temperaturze od 120—170°, w której to temperaturze są formowane w specjalnych formach stalowych pod dużym ciśnieniem w granicach od 120—400 kg/cm².

Prasowanie trwa bardzo krótko, bo 20—40 sekund, licząc na każdy milimetr grubości danego przedmiotu. W tym czasie mieszanka całkowicie twardnieje, traci już swoją topliwość i przedmiot wyjęty zachowuje stale nadany mu w formie kształt. Przedmiot wyjęty nie wymaga żadnej dodatkowej obróbki, ani polerowania. Łatwość prasowania zawiłych nieraz kształtów, oraz wyjątkowe własności gotowych wyrobów, wysuwają mieszanki na czoło najlepszych tworzyw.

Ż y w i c e d o p r a s o w a n i a.

Żywice rezolowe bez napełniaczy również dają się prasować w sposób powyższy i przedstawiają tworzywo np. przezroczyste o efektach specjalnych, imitujących bursztyn, szyld-

kret, róg, szkło, kolorowe itd. oraz o cennych własnościach fizyko-chemicznych, jak odporność na działanie rozpuszczalników organicznych—, wody zimnej i wrzącej, kwasów słabych i stężonych oraz słabych zasad.

Żywice techniczne.

Żywice rezolowe są rozpuszczalne w wodzie, alkaliach lub spirytusie, hartują się w temperaturze od 20—200°, w czasie od kilku minut do kilku dni i są stosowane do różnych celów technicznych. Przede wszystkim służą do impregnacji i następnego t.zw. utwardnienia materiałów tkaninowych, papierowych i dyktowych. Uzyskuje się w ten sposób pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze podwyższonej płyty, rury i kształtki dowolnej wielkości o wysokiej wartości technicznej; to znaczy o dużych wytrzymałościach mechanicznych o dobrych własnościach dielektrycznych. Używa się je na tablice rozdzielcze zamiast marmuru, jako izolatory, łożyska, tryby cicho bieżne, protezy itd.

Żywice techniczne są stosowane do produkcji taśm hamulcowych, tarcz szmerglowych szczególnie szybko obrotowych, wreszcie jako kity do żarówek, kleiwa do pędzli i szczotek itp.

Żywice do formowania.

Żywice techniczne dają możność otrzymywania materiału tzw. *Haveg* do budowy aparatury chemicznej chemoodpornej o wielkich wymiarach sposobem formowania.

Klej do klejenia dykt.

Żywice techniczne służą do produkcji tzw. błon klejowych, do sklejania sposobem suchym dykt wodoodpornych, jak lotniczych, tak budowlanych (łodzie itp.)

Żywice do lakierów.

Żywice sztuczne służą bezpośrednio do produkcji lakierów piecowych i suszarkowych na drzewo i metale lub jako modyfikowane, w postaci sztucznych kopali o obszernej skali zastosowania, jako elastyczne, chemoodporne, do izolacji cieplnej i elektrycznej do pokrywania powierzchni różnego rodzaju i impregnowania materiałów papierowych, płóciennych, drutów, cewek itp.

Żywice lane.

Żywice rezolowe dają tzw. żywice lane żywice formowane fabrycznie w kształtki różnego rodzaju. Są to żywice stuprocentowo fenolowe, zastępujące cały szereg naturalnych produktów. Z żywic tych wyrabia się sztuczny bursztyn, zastępujący naturalny pod każdym względem, gdyż może nawet się elektryzować.

Żywice te zastępują kość słoniową, róg szyldkret, marmur, szkło, porcelanę, kamienie kolorowe, ebonit i kauczuk.

Żywice lane łatwo dają się obrabiać, podobnie, jak róg i kość, za pomocą narzędzi i urządzeń zwykłych.

Żywice lane zastępują również masy sztuczne, jak celuloid, który przewyższają swoją niepalnością, galalit dzięki swej większej trwałości i mniejszej higroskopijności i inne tworzywa.

W niniejszym krótkim przeglądzie zastosowania żywic syntetycznych fenolowo-formaldehydowych nie sposób jest wyszczególnić wszystkie możliwości, gdyż te nieustannie mnożą się w miarę poznawania cennych własności żywic zarówno przez wytwórcę, jak przetwórcę i użytkującego.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser bringt eine kurze Ueberischt der bekannten Verfahren zur Darstellung vor Phenol—Fermaldehydharzen und ihrer Eigenschaften sowie ihrer Anwendungmsöglichkeiten.

Zmiany zachodzące w węglach kamiennych przechowywanych na powietrzu i pod wodą

Les changements subis par les houilles deposées à l'air et sous l'eau

Gustaw HANTKE

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Węglowy

Komunikat 100

Nadeszło 14 października 1938

Jak wiadomo, węgiel na powietrzu ulega powolnemu utlenianiu. Proces ten określa się mianem wietrzenia. Wietrzenie w pierwszym okresie ma charakter zjawiska fizycznego—węgiel absorbuje tlen na powierzchni. Po pewnym czasie pochłonięty tlen łączy się chemicznie z węglem, tworząc według E. Erdmanna[1]) pośrednie związki, które

[1]) O. Simmersbach i G. Schneider: *Koks Chemie*, Berlin 1930 str. 56.

rozkładają się na kwas węglowy i wodę. Reakcjom tym towarzyszy wydzielanie ciepła, które przy sprzyjających warunkach zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych może być tak znaczne, że spotęguje działanie tlenu na substancję węglową i doprowadzi wreszcie do znanego zjawiska zapalności.

E. Erdmann stwierdził, że 20 g świeżo wydobytego węgla śląskiego w przeciągu 21 dni pochłonęło 50 cm³ tlenu i to pierwszego dnia 9 cm³, a 12-ego już tylko 2 cm³.

W węglu więc zwiększa się zawartość tlenu przy jednoczesnym zmniejszaniu się wodoru i pierwiastka węglowego. Proces ten doprowadzić może do zupełnego utlenienia wolnego wodoru i węgla zawartego w części bitumicznej.

W węglu złożonym na powietrzu obniża się wartość opałowa, zdolność spiekania, wydajność koksu i ilość gazu. Wbrew dość częstemu mniemaniu, nie występuje strata na wadze, a raczej daje się zaobserwować wzrost ciężaru, jak stwierdził to z całą pewnością Reder w przytoczonych poniżej doświadczeniach. Hinrichsen i Taczak[2]) podają temperaturę 170—190⁰, jako granicę od której zaczyna się dopiero widoczny ubytek na wadze.

Szybkość i stopień wietrzenia zależy zarówno od natury złożonego węgla, jak i od czynników zewnętrznych. Przede wszystkim ogromną rolę odgrywa stopień rozdrobnienia węgla. Im ono jest większe tym większa jest powierzchnia w stosunku do objętości a więc tym intensywniej przebiegać będzie proces utleniania.

Richters[3]) przywiązuje dużą wagę do wilgoci, ale tylko z punktu widzenia utleniania pirytów, które powodują podwyższenie temperatury i kruszenie węgla, a więc zwiększenie powierzchni wystawionej na wietrzenie. Richters wykazał też, że utlenianie wzrasta z higroskopijnością węgla.

C. W. Meyer uważa za czynnik utleniający ozon, który znajduje się w znacznych ilościach w wodzie, pochodzącej z opadów atmosferycznych. Jako przyczynę pochłaniania tlenu i samozagrzewania się wymieniają Strache i Lant[4]) te bakterie, które odgrywają rolę przy rozkładzie drzewa i torfu, jednak w wypadku węgla kamiennego działanie ich ma znaczenie podrzędne. Autorzy ci za główną przyczynę gwałtownego procesu wietrzenia uważają tworzenie się kwasów huminowych, które chciwie chłoną tlen z wydzielaniem znacznej ilości ciepła.

[2]) F. W. Hinrichsen i S. Taczak: *Chemie der Kohle*. Lipsk 1916 str. 263.

[3]) Ch. Berthelot. *Les combustibles dans l'industrie moderne*, Paryż 1928 str. 39.

[4]) H. Strache i R. Lant. *Kohlenchemie*. Lipsk 1924 str. 320.

F. Fischer[5]) twierdzi, że wielki wpływ na przebieg utleniania ma obecność w węglu związków nienasyconych. Oba te poglądy potwierdzają doświadczenia Dennstedta i Bunza[6]).

Zjawisko absorpcji i okluzji tlenu odbywa się w zwykłej temperaturze, jednak utlenianie jest o wiele szybsze w temperaturze wyższej. Doświadczenie tego rodzaju wykonał Richters[7]) ogrzewając węgiel kamienny o bardzo drobnym ziarnie do temperatury 180—220⁰. Początkowo następuje zwiększenie ciężaru, które po pewnym czasie osiąga swoje maksimum i zaczyna się strata na wadze, by wreszcie dojść do stałego ciężaru i niezmiennego składu chemicznego. W temperaturze około 200⁰ węgiel nie posiada już wolnego wodoru. Z reguły węgiel utleniony ma mniejszą wydajność koksu. Według Richtersa jednak, jeśli ubytek wodoru stosunkowo jest większy niż przyrost tlenu, a reakcja odbywa się znacznie powyżej 100⁰, to wydajność koksu wzrośnie.

Badania zmian własności użytkowych węgla pod wpływem wietrzenia były prowadzone przez licznych autorów i to zarówno w pracowni jak i na skalę techniczną. R. Kattwinkel[8]) wykonał z węglami westfalskimi z których dwa były koksownicze, a trzeci gazowy, doświadczenie polegające na ogrzewaniu ich, w ilościach po 10 kg w 80⁰ przez 90 dni. Następnie utlenione węgle zostały skoksowane w 1100⁰. Otrzymane wyniki zawarte są w poniższej tablicy 1.

TABLICA 1

	1	2	3
	Węgiel świeży		
% części lotnych	23,82	27,60	32,46
% koksu	76,62	72,40	67,54
Wygląd koksu	dobrze zlany srebrno-szary		
	Węgiel utleniony		
% części lotnych	26,49	32,00	38,00
% koksu	73,51	68,00	61,20
Wygląd koksu	czarny proszek		

Wydajność produktów ubocznych zmienia się w sposób następujący: ilość gazu, smoły, benzolu zmalała, natomiast ilość amoniaku wzrosła.

L. D. Schmidt, J. L. Elder i J. D. Davis[9]) wykonali próbne koksowanie węgla koksowniczego z Pittsburgu, który w ilości 30 kg utleniany był w 30⁰ przez trzy miesiące. Autorzy ci otrzymali

[5]) Simmersbach-Schneider. l. c. str. 57.

[6]) Berhelot. l. c. str. 42.

[7]) Simmersbach-Schneider. l. c. str. 53.

[8]) Simmersbach-Schneider. l. c. str. 58.

[9]) Ind. Eng. Chem. **28** 1346—56 (1936).

rezultaty następujące: wydajność koksu wzrosła o 2% i odpowiednio obniżyła się ilość smoły, gdy zawartość gazu pozostała bez zmiany. Otrzymana smoła jakością nie różniła się od smoły z węgla wyjściowego. Zbadana plastyczność wykazała przesunięcie swego maksimum z 400° na 411°.

Hinrichsen i Taczak[10]) przytaczają doświadczenie, w którym trzy węgle trzymane były przez 14 dni w temperaturze 70 — 80°. Stwierdzono przyrost ciężaru i obniżenie wartości opałowej ogrzewanych węgli. Oto rezultaty:

TABLICA 2

	Węgiel świeży			Węgiel ogrzany		
	1	2	3	1	2	3
Wartość opałowa .	7932	8084	8508	7741	7842	8201
% przyrost ciężaru	—	—	—	1,01	0,25	0,2

Grünwald[11]) przechowywał w suchym miejscu trzy węgle belgijskie, badając zmianę składu elementarnego.

Otrzymał niżej podane rezultaty:

TABLICA 3

Strata lub zysk	% H	% O+N	% S
1	— 12	+ 34	— 43
2	— 11	+ 88	— 26
3	— 33	+ 55	— 32

Reder[12]) badał westfalski węgiel w ilości 100 kg, który po roku przechowywania wykazał zmianę wartości opałowej, leżącą w granicach błędu oznaczenia. Badanie węgli innych zagłębi przeprowadzał, umieszczając naczynia, zawierające 15 do 20 kg węgla w dużych hałdach i po roku zbadał zmianę ciężaru, zdolność spiekania i wydajność koksu. Rezultaty dla trzech różnych węgli przedstawiają się następująco:

1) Węgiel śląski po 9 miesiącach leżenia, przybrał na wadze 1,57%, po 12 miesiącach dalsze 0,35%. Zdolność spiekania zanikła. Wydajność koksu obniżyła się o 3,7%.

2) Węgiel Borglohe zwiększył ciężar o 0,47%, a po 12 miesiącach wzrost ten osiągnął cyfrę 1,33%. Zdolność spiekania zmieniła się nieznacznie, a wydajność koksu spadła o 0,9%.

3) Węgiel angielski po 9 miesiącach nie zmienił wagi, lecz po 12 miesiącach przybrał 3,38%. Zdolność spiekania nie uległa obniżeniu, natomiast wydajność koksu spadła o 3,65%.

Instytut Węglowy we Wrocławiu[13]) przeprowadził badania nad węglem z kopalni Luiza, pod względem zmiany wydajności grubego sortymentu koksu na skutek zwietrzenia. Rezultaty podane są w poniższej tablicy.

TABLICA 4

	Węgiel świeży	Węgiel zleżały
gruby	86,06	52,75
drobny . . .	8,77	18,92
miał	5,77	28,36

Dawidson[13]) w Birmingham badał zmianę wydajności gazu złożonego węgla. Ilość gazu z węgla świeżego, wynosząca 334 m³/t, po trzech miesiącach spadła na 303 m³/t, a po 6 miesiącach wynosiła już tylko 272 m³/t.

Strache i Lant[14]) podają wyniki badań różnych autorów, zmian w ilości gazu dla węgli kilku zagłębi. I tak Prenger stwierdził, że węgiel drobny z kopalni Wolfgang po 11 dniach stracił 1,4%, a po 227 dniach 8,1%, gdy tymczasem w grubym sortymencie w tym samym czasie strata wydajności gazu wyniosła kolejno 3,5 i 9,8%. Jeden z węgli zagłębia Ruhr, przechowywany pod osłoną po 2½ latach stracił 16,6% ilości gazu, a złożony na otwartym powietrzu 25%. Śląskie i saskie węgle niezależnie od sposobu złożenia tracą ok. 4% wydajności gazu.

U nas badanie na większą skalę wykonał W. Kolendo[15]). Dla 10 węgli z zagłębia Dąbrowskiego złożonych na jesieni i na wiosnę oznaczono w dwóch okresach półrocznych ciężar względny, stopień rozpadu, kruchość, ciepło spalania i analizę elementarną.

Wyniki tych badań podaje autor w następujących punktach:

1) Ciężar względny zmniejszył się o 5% dla węgla złożonego na jesieni, a 3% dla węgla składowania wiosennego,

2) Strata roczna na ciężarze dla węgli złożonych na jesieni wyniosła 1,74%, gdy tymczasem dla węgli złożonych na wiosnę przez okres pół roku ubytek na wadze równał się 1,49%. Pomimo to jednak ciężar po roku wzrósł o 1,38%. Zjawisko to jest więc wynikiem nie tyle wietrzenia węgla, co jego wysychania. Zawartość wody higroskopijnej potwierdza to przypuszczenie.

3) Rozpad i kruchość są większe dla węgli będących pod działaniem bezpośrednio następującej wiosny i lata.

4) Ciepło spalania dla węgli dostawy jesiennej zmniejszyło się o 2,89%. Dla węgli złożonych na wiosnę otrzymano wyniki niepewne, bo nawet zwiększenie ciepła spalania o 1%.

[10]) l. c. str. 257, 258.
[11]) Hinrichsen-Taczak. l. c. str. 270.
[12]) Hinrichsen-Taczak. l. c. str. 256.
[13]) Berthelot. l. c. str. 45.

[14]) l. c. str. 323.
[15]) W. Kolendo, Przegląd techn. **41** 113 (1903).

R. E. Gilmor i R. A. Strong[16]) wykonali na zlecenie kolei kanadyjskich badania nad przechowywaniem węgli dwóch sortymentów, grubego i miału. Doświadczenia przeprowadzone na jesieni i na wiosnę wykazały znaczne zmniejszenie wielkości sortymentu. W pierwszym badaniu próba sitowa dała 67% grubego węgla, w następnym 49%. Wartość kaloryczna po 11 miesiącach magazynowania nie uległa zmianie. Rezultaty badań nad przechowywaniem miału okazały się mniej korzystne. Stwierdzono znaczny wzrost wilgoci i ubytek wartości kalorycznej w granicach 166 — 222 Kal/kg.

W ostatnich latach zostały przeprowadzone doświadczenia nad wpływem starzenia się na stan plastyczny węgli. Z prac tych należy wymienić badania Agdego i Wintera[17]), K. Buntego i H. Brücknera[18]) i G. Junga[19]).

Bunte i Brückner badali utlenianie węgli w zwykłej temperaturze. Prócz zmian stanu plastycznego stwierdzili spadek liczby Kattwinkla.

TABLICA 5

	Maksimum plastycz. °C	mm H_2O
A świeży	446	2700
po 30 dniach . . .	443	2240
„ 90 „ . . .	443	1670
B świeży	403	940
po 30 dniach . . .	403	920
„ 90 „ . . .	403	800
C świeży	400	1310
po 30 dniach . . .	410	1020
„ 90 „ . . .	420	800

Liczba Kattwinkla

Węgiel	świeży	po 30 dniach	po 120 dniach
A	250	200	120
B	200	190	120
C	200	180	90

Jung badał stan plastyczny i zdolność spiekania sześciu węgli z Dolnego Śląska zwietrzałych pod działaniem podwyższonej temperatury. Stwierdził znaczny wpływ wielkości ziarna i temperatury na szybkość starzenia. Stopień zwietrzenia mierzony wielkością spadku plastyczności i zdolność spiekania wzrasta proporcjonalnie do wielkości ziarna i zwiększa się dwukrotnie na każde 10°. Wyniki badań zostały potwierdzone przez autora na skalę techniczną. Po roku przechowywania, zdolność spiekania węgla grubego spadła z 17 na 16, gdy tymczasem w miale płukanym, pobranym z brzegu hałdy, gdzie panowała niska temperatura, spiekalność zmniejszyła się z 17 na 14. Wpływ temperatury na zdolność spiekania zbadano pobierając z wysokiego zwału miału, jedną próbę z brzegu, a drugą ze środka, gdzie temperatura wynosiła od 80 — 90°. W pierwszym przypadku spiekalność spadła z 17 do 18 na 15 do 16, w drugim na 12.

By zapobiec tym wszystkim niekorzystnym zmianom właściwości węgli pod wpływem utleniania, powstał już dość dawno pomysł przechowywania go pod wodą. Przeprowadzone w tym kierunku badania dały wyniki dodatnie.

A. Tassenden i J. R. Wharton[20]) przechowywali węgiel miał, orzech i gruby na powietrzu i pod wodą. Przy pierwszym sposobie magazynowania stwierdzili znaczne obniżenie wartości opałowej, wzrastające od węgla grubego do miału. Dla miału strata wartości opałowej wyniosła po 110 dniach 20%. Węgle pod wodą wykazały tylko nieznaczny spadek, a nawet w pierwszych dniach nastąpiło podwyższenie co tłumaczą autorzy wymyciem rozpuszczalnego popiołu.

Strache i Lant[21]) podają wynik badań nad jednym z węgli, który zalany wodą po roku przechowywania wykazał stratę wartości kalorycznej tylko 2,5%.

Doświadczenia w kierunku magazynowania pod wodą węgli spiekających przeprowadziła z dodatnim wynikiem gazownia w Szczecinie.

Jak widać z przytoczonych badań, otrzymane wyniki są często różne w zależności od zagłębia, z którego węgiel pochodził. Stało się więc konieczne przeprowadzenie własnych badań nad zmianami zachodzącymi w węglach naszych zagłębi.

Sprawą tą zajął się Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego, który od r. 1935 prowadzi badania w tym kierunku dla węgli kamiennych przechowywanych na powietrzu i pod wodą. W badaniach tych uwzględniono specjalne węgle spiekające z uwagi na duże znaczenie zagadnienia magazynowania surowca koksowniczego dla celów obronnych kraju.

Trzy węgle spiekające — sortyment drobny —, oznaczono kolejno numerami 1, 2, 3 w ilości 25 kg każdy, przechowywane były przez rok w pomieszczeniu zamkniętym. W węglach tych badano okresowo zdolność spiekania według metody B. Rogi i zawartość części lotnych. Tablica 6

[16]) R. E. Gilmor i R.A. Strong. Iron Coal Trad. Rev. 127, 170 (1933).
[17]) G. Agde i A. Winter. Brennstoff-Chem. **15** 64 (1934).
[18]) K. Bunte i H. Brückner. Angew. Chem. **47** 84 (1934).
[19]) G. Jung. Glückauf **71** 1141 (1935).
[20]) Hinrichsen - Taczak. l. c. str. 289.
[21]) l. c. str. 107.

TABLICA 6

	1		
	świeży	60 dni	360 dni
Liczba spiekania . . .	67,3	62,9	23,6
Spadek	—	4,4	43,7
Części lotne	31,7	31,2	26,0
% strata	—	1,42	17,97
	2		
Liczba spiekania . . .	49,9	42,5	19,7
Spadek	—	7,4	40,2
Części lotne	36,0	35,3	32,8
% strata	—	1,94	11,65
	3		
Liczba spiekania . . .	60,0	45,3	13,5
Spadek	—	14,7	46,5
Części lotne	37,2	36,5	31,0
% strata	—	1,88	16,65

zawiera wyniki oznaczeń po 2 i 12 miesiącach magazynowania:

Przeprowadzono też badania na większą skalę, a mianowicie magazynowano na otwartym powietrzu dwa węgle niespiekające o sortymencie 45—70 mm i dwa węgle spiekające o tych samych wymiarach, z których jeden także o wielkości kawałków od 70—130 mm. Każdy z węgli w ilości ok. 1 tony umieszczony był w dwóch skrzyniach—zawartość jednej służyła do próby sitowej i oznaczeń analitycznych, z drugiej pobrane były kawałki > 40 mm dla badań zmian wytrzymałości mechanicznej.

W tablicy 7, podany jest skład badanych węgli, obliczony na substancję suchą. *A* i *B* są to węgle niespiekające, *C*, *D*, D_1 węgle

TABLICA 7

	Popiół %	Części lotne %	Koks %	Ciepło spalania Kal.	Wartość opałowa Kal.	C %	H_2 %	O_2 %	N_2 %	S %
A	4.7	36,6	63,4	7527	5279	78,4	4,6	10,6	11,1	0,5
B	7,5	40,3	57,5	6945	6691	70,6	4,7	15,5	1,1	0,6
C	4,5	36,4	63,6	8091	7811	81,2	5,2	7,5	1,0	0,6
D	4,0	34,9	65,1	8040	7765	82,5	5,1	6,9	1,1	0,4
D_1	4,0	35,1	64,9	8065	7780	82,0	5,1	7,4	1,0	0,5

% zawartość frakcyj 45—70, 30—45, 15—30, 0—15. Węgle niespiekające *A* i *B* wykazały największy ubytek sortymentu wyjściowego t. zn. 45—70; w węglu *B* spadek ten był największy po dwóch miesiącach i wyniósł 40 %.

Zmiany wytrzymałości mechanicznej badano wykonywując okresowe próby bębnowe i spadowe. Próba bębnowa z tego węgla przeprowadzona była w bębnie półtechnicznym, zbudowanym na wzór dużego bębna, używanego w przemyśle. Ilość obrotów bębna—50/min., czas trwania próby 30 minut, przy czym po każdych 10 minutach odsiewano frakcję <10 mm (usuwano w ten sposób ściółkę z tworzącego się miału, która wpływa na wynik twardości, podwyższając ją stosunkowo znacznie). Węgiel przesiewano przez sita 40 i 10 mm, a % zawartość frakcji >40 i <10 określała twardość i ścieralność. Próba na spadek, wykonywana była bez żadnych odchyleń od przyjętej metody badania koksu. Polegała ona na na czterokrotnym zrzuceniu 25 kg węgla z wysokości 1,80m na płytę żelazną i obliczeniu pozostałej frakcji >40 mm i utworzonego miału <10mm.

Na ogół badane węgle wykazały spadek twardości i wzrost ścieralności, natomiast wytrzymałość ich na uderzenia uległa nieznacznym wahaniom.

Z badań analitycznych wykonywano oznaczenie składu elementarnego zawartości części lotnych, ciepła spalania i wartości opałowej. Badane węgle nie wykazały zwiększenia się zawartości tlenu i ubytku wodoru. Wartość opałowa spadła, a zawartość części lotnych zmniejszyła się w węglach *A*, *C*, D_1, a wzrosła w *B* i *D*, jak to przedstawia tablica 8.

Jak widać, dla węgli o grubym sortymencie wahania zawartości części lotnych są nieduże, a spadek wartości opałowej nieznaczny.

Zdolność spiekania węgli *C*, *D*, i D_1 była badana metodą B. Rogi, w okresach początkowo dwu-następnie cztero-miesięcznych. Wyniki zawiera tablica 9.

TABLICA 8

	A		*B*		*C*		*D*		D_1	
	świeży	po 360 dn.	świeży	po 240 dn.	świeży	po 360 dn.	świeży	po 300 dn.	świeży	po 300 dn.
% zawartości części lotnych	36,6	36,1	40,3	41,4	36,4	35,6	34,9	35,6	35,1	34,9
% strata lub zysk	—	— 1,38	—	+ 2,65	—	— 1,65	—	+ 2,00	—	— 0,60
wartość opałowa	7279	7112	6691	6456	7811	7589	7765	7476	7780	7530
% strata	—	2,29	—	3,51	—	2,84	—	3,72	—	4,50

spiekające, przy czym D_1 oznacza węgiel o sortymencie 70—130 mm.

Stopień kruszenia się określono, poddając analizie sitowej 50 kg węgla i obliczającą

Po roku magazynowania zdolność spiekania węgla *C* spadła o 12,2 lecz wobec zachowania jeszcze wysokiej wartości liczby Rogi (53,1) uważać go należy jako przy-

TABLICA 9

Czas przechowywania w miesiącach \ Rodzaj węgla	C	D	D_1
Świeży	65,3	54,7	50,0
2	55,1	51,2	51,4
4	55,7	53,8	50,1
6	56,2	51,0	50,1
8	51,6		
10		48,8	50,1
12	53,1		

datny do koksowania. Węgiel D wykazał stratę liczby spiekania wynoszącą 5,9, gdy tymczasem w D_1 nie zaznaczył się spadek spiekalności.

W magazynowanych węglach przeprowadzono też badania nad skłonnością do samozapalania się, metodą W. Świętosławskiego i B. Rogi[22]) oznaczenia punktu zapłonienia. Polega ona na przepuszczaniu tlenu przez próbkę węgla ogrzewanego z pewną stałą szybkością. W chwili zapalenia się węgla następuje gwałtowny wzrost temperatury. Z wykresu czas—temperatura odczytuje się punkt zapłonienia, który jest przecięciem prostej stałego wzrostu z prostą gwałtownego podwyższenia temperatury.

Oznaczenie wykonuje się dla dwóch ziaren 1,5—2 mm i 335—255 ocz./cm², by uzyskać dokładniejszą ocenę węgli pod względem ich skłonności do samozapalania.

Temperatury zapłonienia zawiera tablica 10.

Z powyższych danych wynika wyraźnie obniżenie temperatury zapłonienia w składowanych węglach. W węglu A dość skłonnym do samozapalania się nastąpiło znaczne zmniejszenie temperatury zapłonienia najdrobniejszego miału, będącego jak wiadomo ogniskiem samozagrzewania się. W węglach C, D i D_1 obniżył się się punkt zapłonienia ziarna 1,5—2 mm. Otrzymane wyniki wydają się świadczyć o wzroście skłonności do samozapalania się magazynowanych węgli pod wpływem czasu.

Magazynowanie czterech węgli pod wodą odbywało się w basenach betonowych pojemności 1 m³ każdy. Basen taki zawierał ok. pół tony pospółki, zalanej całkowicie wodą. Tablica 11 zawiera kilka danych analitycznych przechowywanych węgli. Badania polegały na oznaczeniu zawartości części lotnych wartości opałowej, liczby spiekania, krzywej plastyczności i wykonaniu próby koksowania.

Po 2½ latach stwierdzono nieznaczny spadek zawartości części lotnych, wahający się w granicach 1,06—2,61% wartości przed zmagazynowaniem i bardzo nieznaczną stratę wartości opałowej, wynoszącą od 0,17 do 0,79%.

TABLICA 10

Ziarno \ Czas przechowywania	A			B			C			D			D_1		
	świeży	6 miesięcy	12 miesięcy	świeży	6 miesięcy	12 miesięcy	świeży	6 miesięcy	12 miesięcy	świeży	6 miesięcy	12 miesięcy	świeży	6 miesięcy	12 miesięcy
1½—2 mm . .	214°	222°	224°	173°	177°	—	345,5°	302°	279°	337,5°	321°	274°	335,5°	292°	304°
335—225 ocz./cm² . .	206°	186,5°	168,5°	164,°5	173°	—	239,5°	241°	238°	238°	244,5°	225°	232,5°	245°	238°

TABLICA 11

Węgiel	Popiół	Części lotne	Ciepło spalania	Wartość opałowa
1	10,8	33,8	7512	7269
2	3,2	37,0	8018	7775
3	10,2	35,8	7492	7249
4	11,2	34,6	7232	6989

Wartości liczone na substancję suchą.

Zdolność spiekania, jak widać z przedstawionej tablicy 12 spadła dość nieznacznie. Wyjątek stanowi tylko węgiel oznaczony nr. 4, w którym spadek wynosi 18,8. Jest to węgiel z tej samej kopalni, z której pochodził węgiel C magazynowany na powietrzu.

TABLICA 12

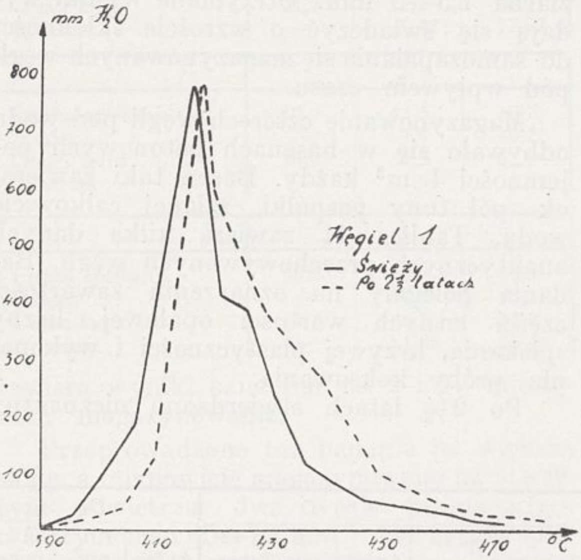
Węgiel	Liczba spiekania		Spadek
	świeży	po 2½ latach	
1	72,1	67,7	4,4
2	57,7	52,4	5,3
3	58,6	57,4	1,2
4	60,0	41,2	18,8

Badanie zdolności zachowania stanu plastycznego, wykonane metodą Foxwella nie dało zgodnych wyników. Węgiel 1 i 3 zachował po 2½ latach tę zdolność, gdy tymczasem 2 i 4 dał bardzo wyraźny spadek. Wszystkie jednak węgle wykazują pewne podwyższenie temperatury maksimum plastyczności.

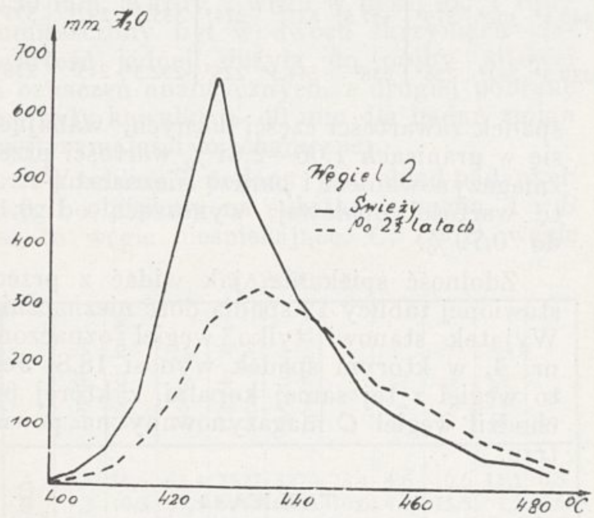
[22]) W. Świętosławski i B. Roga. Przemysł chem. 12, 18, (1928).

Ryciny 1, 2, 3 i 4 przedstawiają krzywe plastyczności węgli świeżych i po 2½ latach przechowywania.

Próbne koksowanie wykonano w laboratoryjnym piecu Wölblinga (pojemność 4—



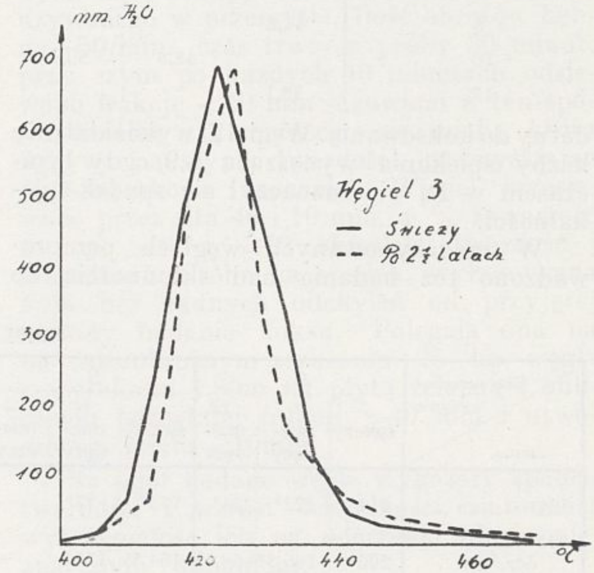
Rycina 1.



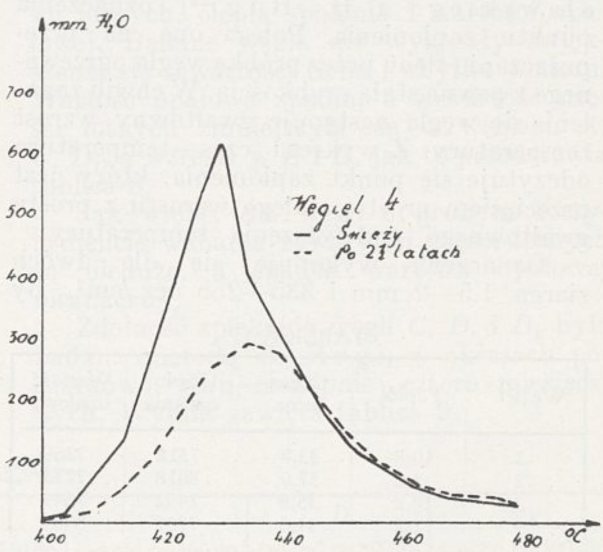
Rycina 2.

—5 kg węgla). Czas ogrzewania wynosił 12 godzin, końcowa temperatura—1100°, w której trzymano jeszcze materiał przez 1 godzinę. Oznaczono wydajność koksu, procent zawartości frakcji, twardość i ścieralność w bębnie półtechnicznym i ilość gazu. Wyniki podaje tablica 13.

Dane liczbowe należy traktować tylko porównawczo, gdyż jak wiadomo, ani piec Wölblinga nie odtwarza warunków w normalnej komorze, ani wyniki próby bębnowej, stosowanej w tych doświadczeniach nie odpowiadają wynikom w bębnie technicznym. Jak widać, w przechowywanych węglach zmniejsza się niewiele wydajność koksu (z wyjątkiem węgla 1) i obniża ilość gazu. Procent ilości koksu >40 mm na ogół ulega bardzo drobnemu zmniejszeniu. Koks z węgli 2 i 3 po 2½ latach zachował dobrą wytrzymałość mechaniczną, koks z węgla 1 uległ już większemu pogorszeniu, a koks 4 wykazał tak duży wzrost ścieralności, że sądzić należy, iż węgiel ten w stanie obecnym do celów koksowniczych się nie nadaje.



Rycina 3.



Rycina 4.

Zestawienie wyników.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń nad przechowywaniem kilku naszych węgli na powietrzu i pod wodą, stwierdzić można, co następuje:

1. Węgle o drobnym sortymencie, przechowywane na powietrzu nawet pod dachem,

TABLICA 13

Koks	Świeży						Po $2^1/_2$ latach					
	% koksu	Ilość gazu na 1 kg	Próba sitowa		Próba bębn.		% koksu	Ilość gazu na 1 kg	Próba sitowa		Próba bębn.	
			>40	<10	>40	<10			>40	<10	>40	<10
1[23])	63,0	258	81,3	6,0	58,5	25,5	63,7	218	64,4	20,4	47,7	32,9
2	68,8	303	95,8	3,3	73,2	14,3	66,2	288	96,5	3,1	73,7	15,1
3	68,7	295	97,6	1,5	71,2	18,8	64,1	251	94,0	1,7	66,5	24,0
4	65,6	286	91,2	2,7	65,3	21,2	65,0	279	87,2	4,9	54,0	39,0

tracą znaczną ilość części lotnych i zanika w nich zdolność spiekania.

2. W węglach grubych zmienia się niewiele zawartość części lotnych, wartość opałowa spada od 2,29 do 4,50% Spadek spiekalności jest stosunkowo tak nieduży, że na podstawie otrzymanych liczb spiekania przypuszczać należy, że węgiel o bardzo wysokiej zdolności spiekania po roku przechowania, będzie mógł być użyty do koksowania. Skłonność do samozapalności, określona na podstawie temperatury zapłonienia zdaje się rosnąć w węglach przechowywanych.

3. Węgle przechowywane pod wodą po $2^1/_2$ latach zachowały swą wartość opałową i na ogół zdolność spiekania uległa tylko nieznacznemu obniżeniu. Próba koksowania w większości przypadków dała koks o dobrej wytrzymałości mechanicznej.

RÉSUMÉ.

Les expériences, sur l'émmagasinnage à l'air et sous l'eau de quelques houilles polonaises, ont données les conclusions suivantes:

1. Les charbons de petit calibre, déposés à l'air même à l'abri du toit perdent une quantité assez importante de matières volatiles en même temps que leurs pouvoir agglutinant disparait.

2. Dans les charbons de grandes dimensions la teneur en corps volatils change fort peu et le pouvoir calorifique inférieur se trouve abaissé de 2,29 à 4,50%. La diminution du pouvoir agglutinant est relativement si petite, qu'on peut supposer un bon charbon agglutinant après un an d'émmagasinnage, encore apte à la cokefaction. La susceptibilité d'inflammation spontannée, determineé par la méthode du point d'inflammation, parrait croître avec le temps.

3. Les houilles emmagasinnées sous l'eau après deux ans et demie gardent leurs pouvoir calorifique constant, tandis que le pouvoir agglutinant en général trés peu diminue. L'essais de cokéfaction dans le four Wölbling (capacité 4 — 5 kg decharbon) a donné dans la plupart des cas un coke de bonne résistence mécanique.

[23]) Próby bębnowe z koksu robione były z 2 kg, zamiast z 4—stąd w porównaniu do innych koksów niska twardość i wysoka ścieralność.

LITERATURA.

1. O. Simmersbach i G. Schneider — *Koks - Chemie*, Berlin. 1930.
2. F. W. Hinrichsen i S. Taczak — *Chemie der Kohle*, Lipsk. 1916.
3. Ch. Bérthelot — *Les combustibles dans l'industrie moderne*, Paryż. 1928.
4. H. Strache i R. Lant — *Kohlenchemie*, Lipsk. 1924.
5. W. Kolendo — Przegląd techn. **41**, 113 (1903).
6. R. E. Gilmor i R. A. Strong — Iron Coal Trad. Rev. **127**, 170 (1933).
7. G. Agde i A. Winter — Brennnstoff-Chem. **15** 64 (1934).
8. K. Bunte i H Brückner — Z. angew Chem. **47**, 84 (1934).
9. G. Jung — Glückauf. **71**, 1141 (1935).
10. W. Świętosławski i B. Roga — Przemysł chem. **12**, 18 (1928).

Nauczanie laboratoryjne chemii w polskiej szkole ogólnokształcącej.

Le rôle du laboratoire dans l'enseignement de la chimie aux écoles d'instruction générale en Pologne.

J. HARABASZEWSKI

Nadeszło 4 listopada 1938

Zacziątków pracy laboratoryjnej, jako metody nauczania chemii, szukać należy w Polsce porozbiorowej.

Księstwo Warszawskie 1807—1815. Podług § 116 instrukcji, dotyczącej „wewnętrznego urządzenia szkół departamentowych", uchwalonej na sesji Dyrekcji Edukacyjnej z 17.II.1812 „doświadczenia krótko-trwające mogą być czynione w czasie szkoły, przydłuższe zaś w dni rekreacyjne popołudniu. Naprzód doświadczenie robi profesor, potem uczniowie." § 115 tejże instrukcji zawiera wskazówki co do celu i wyboru materiału: „wszelkie doświadczenia, jako mające za cel naukę, nie zaciekawienie, nie mają być wybierane co ciekawsze, lecz

kolejno i podług porządku autora, z jakiego się daje nauka, powinny być czynione".

K r ó l e s t w o P o l s k i e K o n g r e s o w e 1815—1867 (zwinięcie Komisji Oświecenia i wprowadzenia kuratorium warszawskiego). Charakter ćwiczeń nie ulega zmianom: podług aktów uroczystych zakończenia kursu rocznego w gimnazjum wojewódzkim w Radomiu z dn. 31.XII. 1835 r. 29.VII. 1836; ,,profesorowie robili z uczniami doświadczenia fizyczne i chemiczne". W gimnazjum realnym, w Warszawie założonym w 1840, zaprowadzone były obowiązkowo ćwiczenia dla wszystkich uczniów na oddziale chemicznym.

K r ó l e s t w o P o l s k i e K o n g r e s o w e 1867—1914. Po 1867 szkoły państwowe uległy całkowitej rusyfikacji i społeczeństwo polskie pozbawione zostało zupełnie wpływu na szkolnictwo. O jakiejś nieznacznej zresztą ingerencji społeczeństwa można mówić w szkołach prywatnych, które wprawdzie musiały prowadzić naukę w języku rosyjskim, ale w intencjach swych i atmosferze duchowej liczyć się musiały do pewnego stopnia ze społeczeństwem ujarzmionym przez obcy rząd. Ankieta Polskiego Towarzystwa Chemicznego z r. 1923 wydobyła na jaw fakt zrealizowania postulatów samodzielnej pracy ucznia w zakresie chemii w szkole prywatnej polskiej już w 1876 r. Z chwilą spolszczenia szkół prywatnych w latach 1905—1906 akcja wprowadzenia ćwiczeń uczniowskich, jako normalnego czynnika nauczania chemii zaczęła się ujawniać w szkołach o charakterze realnym. Tak w pierwszej prywatnej szkole Stowarzyszenie Szkoły Spółdzielczej w Warszawie już w 1907/8 w 2 klasach: VI i VII przeznaczono po 2 godziny na ćwiczenia laboratoryjne, w roku wymienionym ćwiczenia odbywały się w godzinach poza programowych, w następnych latach włączono je do godzin programowych.

G a l i c j a wokresie autonomii po 1867 zdobyła polską szkołę językowo, musiała jednak stosować się do programu austriackiego. W szkołach, głównie realnych, uczniowie zdolni mogli ćwiczyć się zazwyczaj w godzinach poza programowych w analizie jakościowej, preparatyce. W 1913 Towarzystwo Nauczycieli Szkół Wyższych złożyło Radzie Szkolnej Krajowej ,,Projekt planu naukowego 8-klasowej szkoły realnej w Galicji", w projekcie tym domagano się w kl. V, VI i VII ej 2 godzin na ćwiczenia uczniowskie w zakresie chemii.

P o l s k a O d r o d z o n a. Program naukowy z r. 1919—1921 przewidywał dla gimnazjum matematyczno-przyrodniczego w kl. V-ej w ciągu półrocza ogólną liczbę godzin 6, w tym 4 na ćwiczenia uczniowskie; w kl. VI-ej przez cały rok — ogółem 5 godzin, w tym na ćwiczenia uczniowskie 2 godziny; po zsumowaniu otrzymamy 8 godzin w ciągu 2 lat, w tym połowa na ćwiczenia. W gimnazjum humanistycznym chemia wyposażona została w kl. VII-ej w 4 godziny w ciągu półrocza, z czego połowa przeznaczona była na ćwiczenia. Późniejsze lata przyniosły redukcję godzin w ogóle dla gimnazjum matematyczno-przyrodniczego i w r. 1929 ogólna liczba godzin spadła do 6, z czego połowę przeznaczono na ćwiczenia.

Ustawa szkolna z r. 1932 rozbiła szkołę średnią na 4-klasowe gimnazja humanistyczne i na liceum dwu letnie humanistyczne, klasyczne, matematyczno-fizyczne i przyrodnicze. Chemia w gimnazjum 4-klasowym znalazła się w drugim półroczu kl. III-ej w wymiarze 4 godzin tygodniowo, z tego 3 godziny przeznaczono na ćwiczenia uczniowskie.

Program licealny, który w tym roku zaczął się realizować po raz pierwszy, przewiduje dla wydziału humanistycznego zaledwie 30 godzin w kursie klasy drugiej, w uwagach do programu zaleca się oprzeć nauczanie między innymi na ćwiczeniach uczniowskich, które jednak będą stosowane w mniejszym zakresie niż w gimnazjum.

Wydział klasyczny nie zawiera w programie wcale chemii.

Dla wydziału matematyczno-fizycznego w kl. I-ej przeznaczono na chemię ogółem 3 godziny, w kl. II-ej — 2 godziny; razem więc 5 godzin; dla wydziału przyrodniczego wszystkiego 4 godziny w kl. I-ej.

O podziale godzin na ćwiczeniowe i ogólne w programach licealnych w tych dwóch wydziałach nie ma mowy, załączona uwaga: w pracy należy się oprzeć przede wszystkim na laboratoryjnych ćwiczeniach uczniów, ujmuje tę kwestię ogólnie. W Planach godzin ,,Uwag wstępnych", str. 21 czytamy: ,,Klasy liczące powyżej 30 uczniów winny być w zasadzie dzielone na grupy we wszystkich lekcjach fizyki i chemii wydziału matematyczno-fizycznego, na wszystkich lekcjach fizyki i chemii, biologii i geografii z geologią wydziału przyrodniczego oraz na wszystkich lekcjach fizyki wydziału humanistycznego.

W razie trudności technicznych lub organizacyjnych liczba lekcji dzielonych może być zredukowana nie mniej jednak niż do połowy liczby godzin wymienionych przedmiotów".

C e l i c h a r a k t e r ć w i c z e ń u c z n i o w s k i c h. Od pierwszych chwil zaprowadzenia ćwiczeń na początku przeszłego stulecia, cel sformułowano poważnie—nauka nie zabawa. Przez długie lata ćwiczenia uczniowskie, polegały na powtarzaniu ekspery-

mentów nauczyciela, można przypisać im charakter potwierdzający, ilustrujący wykład nauczyciela, treść podręcznika, nadto były one często fakultatywne co do osób i co do czasu, zależnie od dobrej woli nauczyciela, zarządu szkoły. Dopiero w Polsce Odrodzonej ćwiczenia uczniowskie stały się czynnikiem integralnym nauczania chemii, podstawą nauki ucznia; uczeń na ćwiczeniach w laboratorium chemicznym zdobywa materiał eksperymentalny, który następnie opracowuje sam, z pomocą nauczyciela, podręcznika. Ćwiczenia uczniowskie mają charakter obowiązkowej, powszechnej pracy ucznia.

Wobec uznania ćwiczeń uczniowskich za podstawę w nauczaniu chemii—władze szkolne zwracają baczną uwagę na odpowiednie urządzenie laboratorium szkolnego, organizację i metody pracy laboratoryjnej uczniów.

Ostatnie zarządzenie w sprawie podziału godzin, podziału klas na grupy (klasa może być dzielona, gdy liczba dochodzi do 30), czynią wskazania może nazbyt elastycznymi i mogą podważyć tę, zdawałoby się, trwałą zdobycz dydaktyki chemii w Polsce.

ZUSAMMENFASSUNG.

Chemischer Laboratoriumsunterricht in polnischen höheren Schulen.

Nach einer geschichtlichen Uebersicht (seit 1807) zeichnet der Verfasser den Stand des Laboratoriumsunterrichts in der Chemie auf Grund der bestehenden Lehrpläne.

Przyczynek do badań nad wytrzymałością mechaniczną węgli aktywnych

Contribution à l'étude de la résistance mécanique des charbons actifs

Inż. Kazimierz HOŁOWIECKI

Komunikat 101

Nadeszło 24 października 1938

Jedną z bardzo ważnych cech jakie powinien posiadać dobry węgiel aktywny przeznaczony do adsorpcji z fazy gazowej jest jego wytrzymałość mechaniczna. Wytrzymałość taka jest konieczna ze względu na warunki w jakich węgiel aktywny jest używany w przemyśle, czy też jako napełniacz adsorberów. Wedle F. Krczila[1]) najlepiej byłoby przeprowadzić badanie wytrzymałości mechanicznej węgli aktywnych, w warunkach najbardziej zbliżonych do tych w których pracują, jednak nawet wtedy wyniki laboratoryjne nie dają pewnej i zdecydowanej odpowiedzi co do ich wartości. W ogólności węgle aktywne dla adsorpcji gazowej narażone są na działanie czynników niszczących: 1) ciśnienia 2) uderzenia 3) ścierania, a w przypadkach desorpcji parą wodną (regeneracji): 4) działania termiczne.

Z biegiem czasu rozwinęły się różne metody badań, które pokrótce zostaną omówione[2]).

Badanie wytrzymałości na zgniatanie. Badanie takie przeprowadza się rzadko ze względu na to, że wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie większości węgli aktywnych jest dostatecznie duża by podołać zadaniu jakie spełnia dany adsorbent w praktyce (nacisk w adsorberach na dolne warstwy). Ze znanych metod można wymienić następujące:

Pojedyńcze ziarna węgla aktywnego, lub pewną jego warstwę o znanej powierzchni poddaje się naciskowi w odpowiedniej prasie pomiędzy dwiema stalowymi płytkami. Ciśnienie, przy którym następuje zgniot wyraża szukaną wytrzymałość na zgniatanie. Można też ściskać warstwę adsorbenta, a następnie badać zmianę składu ziarna. Używa się też np. cylindra mierniczego na 1000 cm³, w którym ściska się zawarty tam węgiel aktywny przy pomocy prasy[3]) i bada ciśnienie przy którym jeszcze nie zachodzi uszkodzenie ziarna, wyrażając je w kg/cm². Wytrzymałość najlepszych węgli w tych warunkach dochodzi do 4 kg/cm².

We wszystkich przypadkach badania wytrzymałości na zgniatanie należy powtarzać doświadczenia kilka a nawet kilkanaście razy, aby otrzymana średnia była najbardziej zbliżona do prawdy. Postępowanie jest konieczne, aby uchronić się od całego szeregu błędów przypadkowych.

Do tejże grupy badań wytrzymałości węgli aktywnych należy oznaczenie wytrzymałości na ciśnienie kulki stalowej w prasie Brinella (pendoskopie) podobnie jak to

[1]) F. Krczil: Z. ges. Schiess-u Sprengstoffw. **28** z. 11, 362 (1933).

[2]) F. Krczil: l. c. oraz: *Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionstoffe* (1931).

[3]) Carbo Norit Union: badanie węgla aktywnego w pat. pol. 6132.

się robi w przemyśle mechanicznym i mas plastycznych.

Z innych podobnych oznaczeń wytrzymałości mechanicznej, lecz uwzględniających zgniatanie, kruszenie, elastyczność, itp., należy wymienić sposób (opisany przez f. *Carbo Norit Union*[4]) badania twardości węgla aktywnego przy pomocy skleroskopu opartego na zasadzie odbijania się i oznaczania tej własności w stopniach Shorea. Dobre węgle formowane (Bayera, *Carbo Norit*) wykazują twardość 5—10° Shorea. Podobnie wytrzymałość na złamanie kształtek węgla aktywnego bada się między płytkami metalowymi, przy czym, jak podaje firma *Carbo Norit Union*[5]) wynosi ona nawet 200—700 kg/cm².

Badanie wytrzymałości na uderzenie i ścieranie. Zasada tych metod opiera się na oznaczeniu zmiany składu ziarna pod wpływem pewnych niszczących czynników. W przypadku badania na uderzenie poddaje się materiał zamknięty w odpowiednich cylindrach (a dobrze opakowany tak, by materiał nie mógł się przemieszczać) szeregowi wstrząsów z równoczesnym uderzeniem naczynia. Na skutek drgań i wstrząsów następuje pękanie ziaren, a w konsekwencji zmiana składu ziarna. Metody te są zbyt specjalne i mają małe zastosowanie. Przeważnie używa się ich w celu scharakteryzowania wytrzymałości mechanicznej węgli do masek przeciwgazowych, a liczne ich odmiany są pilnie strzeżone przez zainteresowane państwa i utrzymywane w tajemnicy. Najczęściej nie są to badania wytrzymałości ściśle na uderzenie,lecz połączone równocześnie ze ścieraniem odpowiedniego ziarna adsorbenta. Szereg metod podobnych znajduje zastosowanie również dla węgli przemysłowych. Różnią się one tym od poprzednich, że materiał wstrząsany nie znajduje się w ścisłym opakowaniu, a jedynie bardzo luźnym, razem z kulkami metalowymi, lub porcelanowymi różnych wymiarów, które rozbijają ziarna węgla aktywnego. Postępowanie to jest o tyle dobre i bodaj najlepsze, że pozwala charakteryzować wytrzymałość węgla aktywnego w znacznie obostrzonych warunkach. Drgania są zwykle wahadłowe, poziome, lub pionowe.

Otrzymane cyfry podaje się w % i nazywa najrozmaiciej: wytrzymałość na uderzenie, na rozbijanie, twardość, kruchość itp.

Ze sposobów specjalnie przystosowanych do badania wytrzymałości adsorbentów na rozbijanie zasługuje na uwagę oryginalna metoda W. Rimarskiego [6]), którą berlińska Physik. Chem. Reichsanstalt używa do badań wytrzymałości mechanicznej mas chłonnych przeznaczonych do adsorpcji acetylenu. Flaszkę gazową wypełnioną odpowiednim adsorbentem (bez wypełnienia gazem) wstrząsa się 5 000 000 razy w specjalnym urządzeniu (suw—3 cm). W celu dalszego badania flaszkę wypełnia się acetonem i adsorbentem, opuszcza i podnosi mechanicznie na płytę stalową z odległości 11 mm 100 000 razy. Badany materiał jest produktem dobrym, gdy po próbie nie rozsypuje się.

W. D. Horne[7]) dla badania wytrzymałości węgla kostnego postępuje w ten sposób, że 25 g ziarna o odpowiednim rozdrobnieniu poddaje wstrząsaniu w cylindrze 4 cale szerokim i 2 cale głębokim (tj. ok. 101,6·50,8 mm). Po 200 wstrząsach w obecności 6 kulek porcelanowych 5/6" (tj. 21,1 mm) i 74,66 g wagi ogólnej odważa się ilość utworzonego miału przerachowując ją w procentach na wagę węgla wyjściowego.

Metoda A. C. Fieldnera, Ct. Oberfella, Mc. Teaguego i J. N. Lawrence[8]): 50 g węgla o odpowiednim rozdrobnieniu (70 g próbki przesiewa się przez sito 8 i 14 oczek na cal długości). Wstrząsa się z 15 kulami stalowymi ½" (ok. 2,7 mm) i 15—3/8" (ok. 9,5 mm) 30 minut w zamkniętym naczyniu. (Źródło poruszające obraca się 1 750 razy na min).

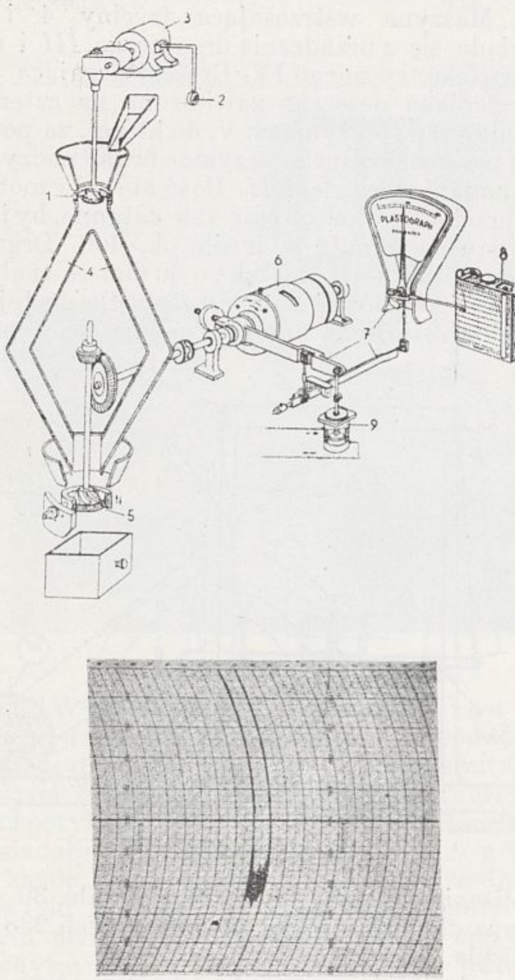
Masa węgla aktywnego pozostająca po 3 minutach maszynowego siania na sicie o 20 oczkach na cal długości (ok. 0,8 mm) pomnożona przez 2 daje twardość badanego adsorbentu. W opisanych warunkach metoda ta nadaje się specjalnie dla węgli aktywnych o twardości 50—80. Dla węgli o innych własnościach stosuje się inny komplet kul np. dla bardzo miękkich 30 kul—3/8".

A. Palkin[9]) oznacza twardość węgla aktywnego w cylindrze szklanym (300 cm³), wstrząsając 100 cm³ węgla aktywnego na odpowiedniej maszynie i ważąc co pewien czas masę miału np. dla węgla kostnego, otrzymuje się po 1 godz. 1,15%, po 4 godz. 2,72%, po 5 godz. 3,68% miału.

Na wystawie Achema w 1938 r. we Frankfurcie n/M. wystawiła firma *Brabender* z Duisburga specjalny aparat do mierzenia twardości najrozmaitszych materiałów, a między innymi i węgla aktywnego (rycina 1 a,b, twardościomierz Brabender). Zasada pomiaru polega na zmierzeniu oporów jakie badany materiał stawia w czasie mielenia. Opór ten zostaje przeniesiony mechanicznie na system dźwigni i rejestrowany graficznie odpowiednim przyrządem samopiszącym.

[4]) Carbo Norit Union: pat. pol. 6132 opis badania twardości kształtek.
[5]) l. c.
[6]) Elektrotech. u. Maschinenbau 46 z. 22 (1928).
[7]) J. Am. Chem. Soc. 17, 51 (1894).
[8]) Ind. Eng. Chem. 11, 519 (1919) cytuje Krczil l. c. (2).
[9]) Pl. Uniwers Asie Centr. 12, 89 cyt. Krczil l. c

Przyrząd pracuje w sposób następujący: Próbka badanego adsorbentu dostaje się lejkiem do młynka wstępnego *1* uruchamianego motorkiem *3* z wyłącznikiem *2*. Po odpowiednim rozdrobnieniu dostaje się rynnami *4* do młynka właściwego *5* gdzie następnie ulega dostatecznemu zmieleniu, przez uruchomienie motorka *6*. Wielkość oporów występująca w czasie mielenia przeniesiona zostaje na system dźwigni plastografu *7,9* i wreszcie zarejestrowana na specjalnym przyrządzie samopiszącym *8*. Metoda ta jak twierdzono na wystawie, należy do najnowocześniejszych i bardzo czułych. Zaletą metody jest to, że oznaczenie przeprowadza się szybko, wykres pozwala osądzić twardość węgla, aż do jego zupełnego zmielenia. Załączony rysunek przedstawia schemat urządzenia.



Rycina 1.

Osobną grupę stanowią badania wytrzymałości mechanicznej przeprowadzone w młynkach kulowych.

Adsorbent przy takiej operacji ulega głównie ścieraniu i dlatego należy uważać tę metodę jako najlepszą do tego celu. Ściera się w obecności kul (HJ. K n o w l e s[10]), *Carbo Noril Union*[11]) lub walców (S a n d e r a[12]). Drugi sposób prowadzi podobno do bardziej zgodnych wyników.

H. J. K n o w l e s[10]) miele 100 g badanego adsorbentu (frakcja między sitami 16—24 oczek na cal długości (ok. 0,7—1,02 mm), w młynku kulowym o 30 obrotach na minutę z 10 stalowymi kulkami 5/8", (tj. ok. 15,9 mm, w czasie 15 minut.

Wytrzymałość oblicza się z przyrostu ilości miału przechodzącego przez sito o 24 oczkach na cal (tj. ok. 0,7 mm) oraz 50 oczek na cal (tj. ok. 0,3 mm) i dlatego przed oznaczeniem przepuszcza się badany węgiel również przez te sita, aby oznaczyć początkową ilość tych frakcji.

F. K r c z i l[11]) opisuje sposób oznaczenia wytrzymałości węgli do masek przeciwgazowych stosowany przez *Carbo Noril Union*. W specjalnym porcelanowym młynku długości wewnętrznej 9 cm i średnicy 7 cm ściera się w ciągu 10 minut 25 cm^3 węgla aktywnego rozdrobnionego do 1,75—2,50 mm z pięcioma kulkami porcelanowymi wagi 4 g i tyleż o wadze 8 g. Młynek wiruje z szybkością 120 obr. /min. Po starciu próbkę przesiewa się przez sito ∅ 1,25 mm i 0,4 mm przy czym frakcje 0,4 — 1,25 mm określa się jako „złom", frakcje poniżej 0,4 jako „pył".

Wspomnieć należy o metodzie badania na ścieranie, w której równocześnie z procesem mielenia biegnie proces siania. Sposób ten jest używany w wielu państwach do badania węgla do masek przeciwgazowych.

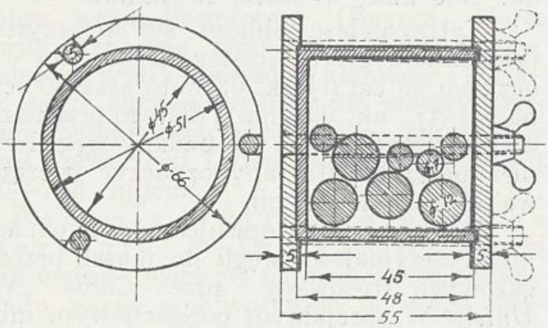
Jak to opisuje F. K r c z i l[1]) urządzenie do oznaczania składa się z młynka kulowego o ścianach zrobionych z sit. (∅ =0,7 mm) średnicy 3 cm o długości 13 cm obracającego się z szybkością 100 obr/min. Ściera się 10 cm^3 materiału w obecności sztabki mosiężnej o średnicy 0,6 cm i długości 12,5 cm. Miał powstały na skutek ścierania zbiera się i waży. Twardość węgla oznacza się jako pewien „współczynnik zużycia" *K*, który oznacza ilość miału węglowego otrzymaną z 1 g węgla aktywnego w ciągu minuty.

Niech *a* —oznacza masę 10 cm^3 badanego węgla aktywnego w g, *b*—ilość mg startego pyłu to $K = \frac{b}{10\,a}$. Dla dobrych węgli wynosi on około 0,35.

Wszystkie metody których zasady opierają się na wstrząsaniu adsorbenta z wkładkami metalowymi lub bez, i oznaczeniu zmiany składu ziarna prowadzą tylko do

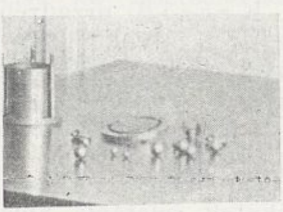
[10]) Ind. Eng. Chem. **19**, *222* (1927).
[11]) Krczil: l. c.
[12]) Tsch. Z. f. Zuckerindust. 54, 221 (1933).

wyników względnych. Wytrzymałość mechaniczną ziarna określa się tylko porównawczo. Również pewną niedogodność stanowi fakt, że skala twardości tak ułożona nie ma przebiegu prostolinijnego, lecz scharakteryzowana jest linią krzywą i dlatego np. dany adsorbent o wytrzymałości 50 (w pewnej skali) nigdy nie jest dwa razy twardszy czy słabszy od tego, który w tej skali okazuje twardość np. 25.



Rycina 2.

Dalszą niewygodę stanowi to, że urządzenia w których przeprowadza się wstrząsanie i mielenie mają albo specjalnie dobrane wymiary i rodzaj materiału, na młyn, kule i td. które trudno odtworzyć w innych warunkach, albo też to, że w większości przypadków do oznaczeń stosuje się większą ilość adsorbenta—od kilkudziesiąt do stu gramów do jednego oznaczenia. Jeśli się zważy, że ziarno do próby musi być odpowiednio rozdrobnione, co związane jest z nowymi stratami, to trzeba stwierdzić, że oznaczenia takie wymagają znacznych ilości materiału badanego. Taki stan rzeczy powoduje że poszczególne instytucje badawcze, fabryki oraz poszczególni badacze opracowują własne metody badań porównawczych.



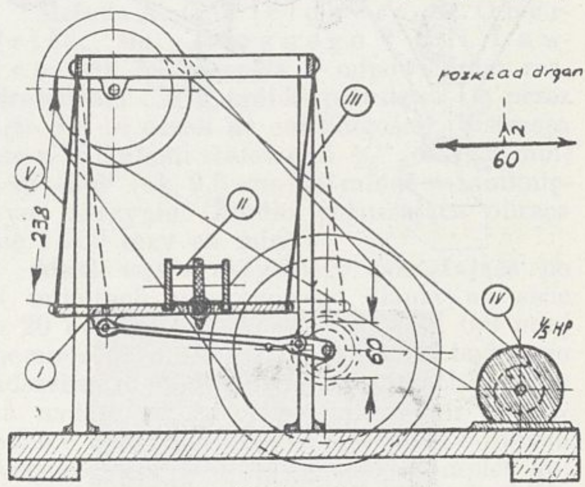
Rycina 3.

W Chemicznym Instytucie Badawczym zastosowano w celu oznaczenia wytrzymałości mechanicznej adsorbentów dwie metody będące pewną modyfikacją metod wyżej opisanych. Pierwszą stosuje się do wszelkich adsorbentów ziarnistych, drugą specjalną, głównie do węgli aktywnych formowanych lub grubo ziarnistych. Wedle pierwszej z nich materiał badany o rozdrobnieniu 1,5 —2,5 mm poddaje się wstrząsaniu w małym naczyńku metalowym raz bez kulek, drugi raz z kulkami metalowymi. Ze zmiany składu ziarna oznacza się dwie stałe charakterystyczne danego węgla, które nazwano: 1) wytrzymałością mechaniczną na ścieranie ($-\sigma_s$) i 2) wytrzymałością mechaniczną na rozbijanie ($-\sigma_r$).

Aczkolwiek metoda ta posiada niektóre wady metod porównaczych to nadaje się jednak do oceny laboratoryjnej różnych adsorbentów.

Oznaczenia te przeprowadza się w masywnym naczyńku metalowym (ryciny 2 i 3) o wewnętrznej średnicy i wysokości 45 mm, w którym poddaje się wstrząsaniu (ok. 400 wtrząsów na minutę) 25 cm³ silnie ubitego w cylindrze węgla aktywnego o ziarnie 1,5—2,5 mm.

Maszyna wstrząsająca (ryciny 4 i 5) składa się z urządzenia drgającego *III* i motoru elektrycznego IV. Częścią drgającą jest drewniana deseczka zawieszona na czterech stalowych sprężynkach V, do której, za pomocą paska skórzanego przymocowano naczyńko z badanym węglem *II*. Ilość obrotów motoru i przekładnie pasowe są tak dobrane, by ilość drgań na minutę wynosiła ok. 400. Drgania przesuwają ową deseczkę o 60 mm równolegle do osi podstawy i 2 mm prostopadle do tej osi Takie rozłożenie drgań uzyskuje się w przy-



Rycina 4.

bliżeniu stosując wykorbienie wału 30 mm oraz długość sprężyn zawieszających 238 mm każda.

a) Wytrzymałość na ścieranie oznaczano, wstrząsając 20 minut próbkę węgla i przesiewając ją przez sito o średnicy oczek 1 mm, przez 20-krotne nachylenie sita. Niestartą część węgla ważono i wyrażano w odsetkach pierwotnej.

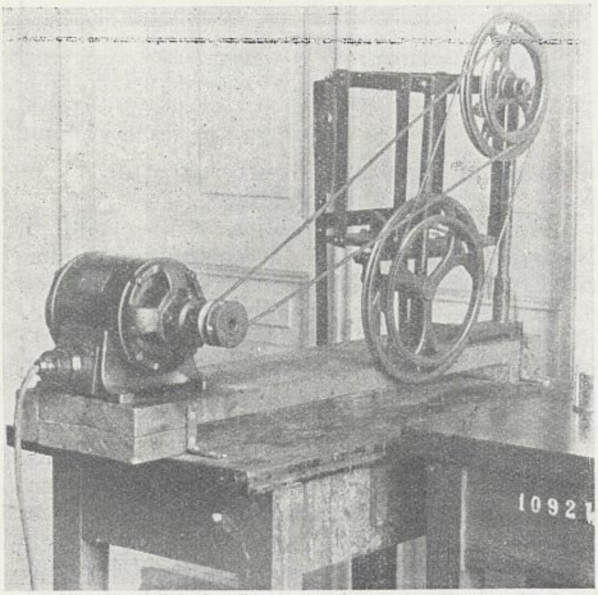
Ścieranie uzyskuje się dzięki temu, że wymiary naczyńka są nieduże (małe uderzenia), a ruch naczyńka jest wahadłowy, bez specjalnych gwałtownych uderzeń. Materiał ulega w głównej mierze wzajemnemu polerowaniu i ścieraniu.

Jak się okazało, węgle aktywne formowawane w kształtki mają znacznie wyższą ścieralność nawet przy mniejszej twardości od węgli aktywnych otrzymanych przez rozbijanie większych brykietów, dzięki twardej

weznętrznej skorupie, doskonale sprasowanej, wysuszonej i wyprażonej. Ilustruje to poniższe zestawienie (tablica 1).

TABLICA 1.

Granice, w których wahała się σ_r dla obu form węgla aktywnego	Kształtki nieregularne (powstałe przez rozbijanie bryk. aktywn.)	Kształtki foremne o ∅ = 4 mm (przed oznaczen.)
σ_r	σ_s	σ_s
76,3 — 76,8	89,9	95,6
63,2 — 64,0	86,8	93,8
52,8 — 53,2	84,3	90,6



Rycina 5.

b) Wytrzymałość mechaniczna na rozbijanie (twardość) oznaczano poddając wstrząsaniu próbkę węgla z 8 kulkami stalowymi (do łożysk kulkowych SKF, normalnie spotykanych w handlu), z których cztery posiadały 12 mm średnicy i po ∾ 7,0 g wagi każda, oraz cztery po 7 mm średnicy i ∾ 1,40 g każda. Wstrząsano 5 minut, po czym przesiewano przez sito ∅ 0,25 mm (30 nachyleń sita). Nierozbite ziarno ważono i jak przedtem, wyrażano w procentach.

Obie próby są bardzo dokładne, zwłaszcza ta ostatnia specjalnie dobrze charakteryzuje węgle twarde, dając wyniki zgodne w dziesiątych procentu (0,2—0,5% błędu bezwzględnego), co przy oznaczeniach tego rodzaju należy uważać za dużą dokładność.

Ponieważ oznaczenie przeprowadza się na bardzo małej ilości badanego materiału (25 cm³) metoda ta nadaje się specjalnie do oznaczenia wytrzymałości mechanicznej produktów otrzymanych w laboratorium w czasie badań nad formowaniem i aktywacją różnych surowców, a niemniej także do oznaczenia twardości i ścieralności katalizatorów. Czas wstrząsania a tym samym, czas niszczącego działania można zwiększać dla materiałów bardzo twardych, albo zmniejszać dla bardzo miękkich.

W przemyśle, gdzie ma się często do czynienia z węglem aktywnym, formowanym zwłaszcza w regularne kształtki zwrócono uwagę, że poza ścieraniem materiał taki ulega pękaniu na drobne części, które w rezultacie prowadzą do utworzenia miału pomimo, że ścieralność jego jest dostatecznie duża. W ogólności stosowanie do oznaczeń wytrzymałości mechanicznej ziarna o pewnym przyjętym stałym rozdrobnieniu jest już powodem błędów w późniejszej ocenie twardości takiego węgla aktywnego. Podobnie poddawanie próbki pewnemu procesowi niszczącemu i następnie oznaczenie różnicy składu ziarna przez kontrolę jednej lub dwu frakcji jest do tego celu niewystarczające.

Aby sobie zdać sprawę, jakim warunkom ma podlegać badany materiał, trzeba wniknąć nieco głębiej w sam proces pękania kształtek węgla aktywnego. Kształtki pod wpływem pewnych uderzeń, przemieszczeń itd. pękają początkowo w tych miejscach gdzie są najsłabsze mechanicznie, a więc w miejscach spęknięć powstałych przeważnie na skutek niedokładnego wysuszenia, wyprażenia, lub przeaktywowania. Na skutek pęknięcia tworzy się ziarno drobniejsze mniej spękane, natomiast nieforemne, kanciaste, łatwo ulegające ścieraniu. Jest to początkiem dalszego rozdrobnienia ziarna. Dlatego miarą wytrzymałości na pękanie nie jest pewna frakcja najgrubsza, albo najdrobniejsza, a jedynie szereg frakcji, który łączy i jednoczy w sobie całkowite zachowanie się danego adsorbentu w czasie odkształceń mechanicznych.

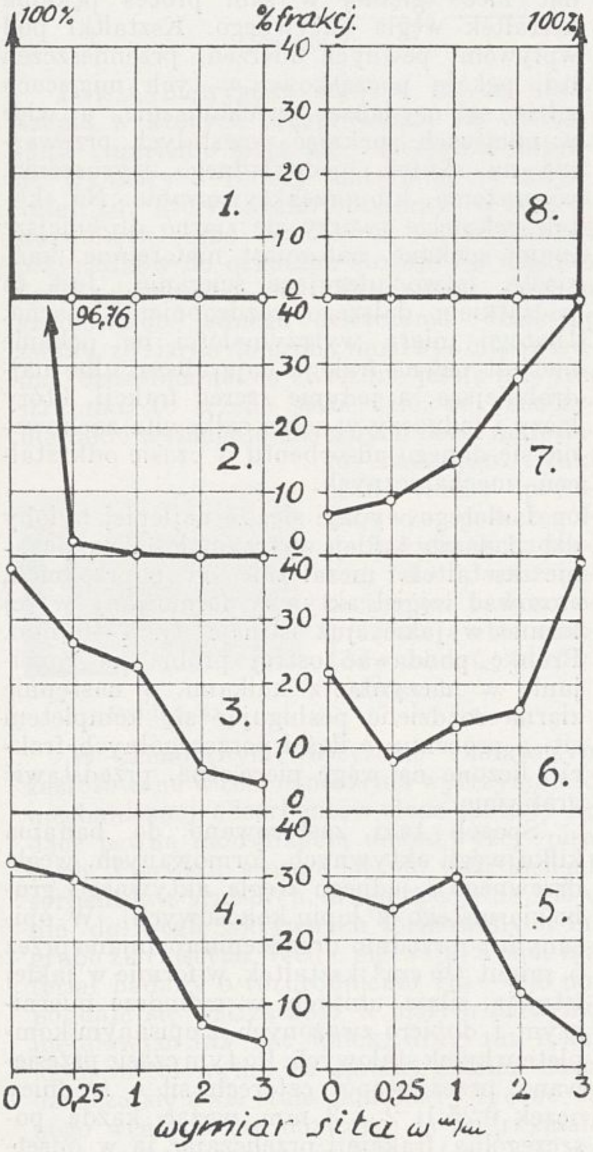
I dlatego wydaje się, że najlepiej byłoby dla badania takiej wytrzymałości na pękanie kształtek, niezależnie od poprzednich, stosować węgiel aktywny formowany w tej formie w jakiej już istnieje tj. 4—6 mm. Próbkę poddawać ostrej próbie na rozbijanie w naczyńku z kulkami, a następnie ziarna rozdzielić posługując się kompletem sit, a procentowe ilości poszczególnych frakcji, liczone na wagę pierwotną, przedstawić graficznie.

Sposób taki zastosowano do badania kilku węgli aktywnych, formowanych, węgla drzewnego i jednego węgla aktywnego grubo ziarnistego (z łupin kokosowych). W opisanym poprzednio urządzeniu rozbijano przez 5 minut 25 cm³ kształtek, w formie w jakiej istnieją, silnie ubitych w cylindrze mierniczym i dopiero zważonych, z opisanym kompletem kulek stalowych. Po tym czasie przesiewano przez zespół czterech sit o średnicy oczek 0,25 1, 2 i 3 mm ważąc każdą poszczególną frakcję i przeliczając ją w odsetkach na wagę materiału wyjściowego. Po-

TABLICA 2.

Frakcja w % na sicie o ∅ mm	1 Węgiel idealnie miękki i niewytrzymały na pękanie (fikcyjny)	2 Węgiel drzewny brzozowy (4—6 mm)	3 Kształtki aktywne „Lurgi"	4 Kształtki aktywne „BS"	5 Kształtki aktywne „Acticarbone"	6 Kształtki aktywne w labor. Ch. I. B. otrzymane	7 Węgiel aktywny amerykań. z łupin kokosowych (4—6 mm	8 Węgiel idealnie twardy i wytrzymały na pękanie (fikcyjny)
0	100,0	96,76	38,80	32,11	28,06	21,87	6,40	0,0
0,25	0,0	2,12	26,56	29,80	24,52	7,69	8,92	0,0
1	0,0	0,08	22,71	24,76	30,02	13,47	14,46	0,0
2	0,0	0,00	6,27	6,82	11,86	16,03	27,82	0,0
3	0,0	0,00	4,53	4,60	4,20	39,04	40,00	100,0
Wytrzymałości mech. wg poprzednio opisan. met. Ch. I. B. σ_s		33,6	93,6	95,6	95,6	95,7	98,4	
σ_r		1,8	56,9	76,0	68,0	86,8	92,6	

nieważ zgodność wyników z dwu doświadczeń pozostawiała wiele do życzenia, doświadczenia powtarzano czterokrotnie i dopiero przyjmowano średnie.



Rycina 6.

Wyniki ilustruje tablica 2 i rycina 6. Nadmienić muszę, że dla dokładnego scharakteryzowania całej skali węgli aktywnych o różnych właściwościach, oraz przedstawienia przebiegu pęknięć dwu fikcyjnych, idealnie twardych lub idealnie miękkich węgli wstawiono w tablicy 2 dodatkowo dwie kolumny. (1, 8).

Na rycinie 6, przedstawiono przebieg krzywej 1 dla węgla idealnie miękkiego, ulegającego natychmiast pękaniu i ścieraniu. Krzywa 2 dotyczy zachowania się węgla drzewnego brzozowego, który jak widzimy, pęka natychmiast i dalej ulega starciu na miał. Dalej przedstawione są krzywe pękania węgli aktywnych (*5, 4, 3*) formowanych w kształtki ∅ 4 mm, kolejno dla węgli aktywnych *Lurgi*, *BS*, i *Anticarbone*. Adsorbenty te w podanej kolejności w miarę pękania stają się coraz to wytrzymalsze na dalsze pękanie i rozdrabnianie, przy czym okazują coraz to większą tendencję tworzenia ziarna grubego kosztem nietworzącego cego się pyłu. Wykres na rycinie 6 ilustruje przebieg takiej krzywej dla pewnego węgla formowanego otrzymanego w laboratorium w Ch. I. B. Węgiel posiada w wielkim stopniu własność zachowania swej postaci, duże kawałki pękają trudno, a nawet tworzenie się drobniejszego ziarna jest w wielkim stopniu udaremnione. Krzywa 7 przedstawia zachowanie się jednego z najtwardszych węgli aktywnych otrzymanych z surowców zbudowanych z tkanki sklerenhymatycznej a mianowicie amerykańskiego węgla z łupin kokosowych. Węgle takie odznaczają się bardzo małym stopniem spękania i w istocie widać wyraźnie, że najwięcej tworzy się złomu najgrubszego, a najmniej pyłu. Regularny i prawie prostoliniowy przebieg krzywej świadczy o tym, że budowa takiego węgla jest bardzo jednostajna i jednolita,

co też jest w istocie. Wreszcie ostatnia krzywa okazuje nam przebieg pękania fikcyjnego węgla, o nieskończenie wielkiej wywytrzymałości na wszelkiego rodzaju działania mechaniczne. Wszystkie możliwe adsorbenty muszą znaleźć się pomiędzy typami 1 a 8.

Co się tyczy załączonych krzywych, to trzeba zaznaczyć, że pozwalają one wniknąć głębiej w proces rozdrobnienia i pękania adsorbentów przez obserwację kolejnych spadków krzywej. Takie badania pozwalają na łatwą orientację, gdzie leży przyczyna pęknięć, kiedy węgiel najbardziej się kruszy itp. co w znacznej mierze może być pomocne przy usuwaniu różnych błędów w czasie fabrykacji, a zwłaszcza w pracach i badaniach laboratoryjnych.

Streszczenie.

1) Zebrano i opisano różne metody oznaczenia wytrzymałości mechanicznej węgli aktywnych.

2) Podano sposób badania tejże wytrzymałości dla niewielkich ilości badanego materiału, przy czym wyniki dają się bardzo dobrze reprodukować. Błąd bezwzględny oznaczenia wynosi ± 0,2 — 0,5%. Wedle tej metody oznacza się wytrzymałość mechaniczną na ścieranie oraz na rozbijanie.

3) Opisano sposób badania wytrzymałości mechanicznej węgli aktywnych ziarnistych a zwłaszcza formowanych, ze specjalnym uwzględnieniem poszczególnych etapów pękania i kruszenia się adsorbentu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Beiträge zur Kenntnis der mechanischen Festigkeit aktiver Kohlen.

1. Es werden verschiedene bekannte Verfahren zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit aktiver Kohlen zusammengestellt und beschrieben.

2. Es wird ein eigenes Verfahren einer solchen Bestimmung für kleine Proben angegeben, welches zu gut reproduzierbaren Resultaten führt. Der absolute Fehler beträgt bei diesem Verfahren ± 0,2,—0,5%. Das Verfahren verlangt die Ausführung von zweierlei Messungen nämlich der mechanischen Zerreibfestigkeit einerseits und der Bruchfestigkeit andererseits.

3. Es wird die Anwendung dieses Verfahrens auf körnige Aktivkohlen, besonders auf Förmlinge daraus, beschrieben unter besonderer Berücksichtigung der einzelnen Etappen de Zerspringens und Zerbröckelns des Adsorptivmittelss.

Ueber die Lösbarkeit von Tonerde in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte

(Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe, 115. Mittlg [1])

Sur la solubilité de l'alumine en fonction du traitement préalable de cette matière

(Vorläufiger Bericht)

Von Gustav F. HÜTTIG, Georg MARKUS und Eberhardt FRANZ
mit Röntgenuntersuchungen von Otto HNEVKOVSKY

Eingegangen am 26 September 1938

1. Fragestellung.

Bei den Vorgängen in Lösungen und den Ausfällungserscheinungen kann sich der analytische und präparative Chemiker auf die experimentell und theoretisch wohlbegründete Ionentheorie und Chemie der Komplexe und Kolloide stützen. Weit weniger günstig sind die Grundlagen dort, wo es sich um Fragen der Lösbarkeit oder Aufschliessbarkeit von festen Stoffen handelt[2]). Es ist bekannt, dass die Lösbarkeit, bzw. Aufschliessbarkeit sehr vieler fester Stoffe (z. B. Lösbarkeit des Eisenoxyds in Salzsäure) in entscheidender Weise von ihrer Vorgeschichte abhängt, über die Art dieser Abhängigkeit wird kaum jemals mehr als die allgemeine Aussage gemacht, dass die Lösbarkeit um so geringer ist, je höher und länger der feste Stoff vorerhitzt bzw. je weitgehender er gealtert war.

Im nachfolgenden wird versucht, auf Grund von Untersuchungen an Tonerde-Präparaten, deren Vorgeschichte systematisch variiert wurde, zu einer genaueren Vorstellung über die Abhängigkeit der Lösbarkeit von dem durch andere Untersuchungsmethoden festgelegten Zustand des Bodenkörpers zu gelangen. Zunächst wird über

[1]) 114. Mittlg.: G. F. Hüttig, Journ. Chim. phys. derzeit im Druck; 109. Mittlg.: G. F. Hüttig u. E. Strotzer, Z. anorg. u. allgem. Chem. 236, 107 (1938)

[2]) Unter den wenigen, aber grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete müssen in erster Reihe die Untersuchungen von G. Tammann über die Resistenzgrenzen von Metallegierungen genannt werden.

die Ergebnisse des Herrn Franz berichtet, welche dieser an Tonerden erhalten hat, die sich bei der allmählichen fortschreitenden thermischen Zersetzung von $Al(NO_3)_3.9H_2O$ bilden. Hierauf werden die Ergebnisse mitgeteilt, welche Herr Markus bei dem Uebergang des γ-Aluminiumoxyds in das α-Aluminiumoxyd beobachtet hat.

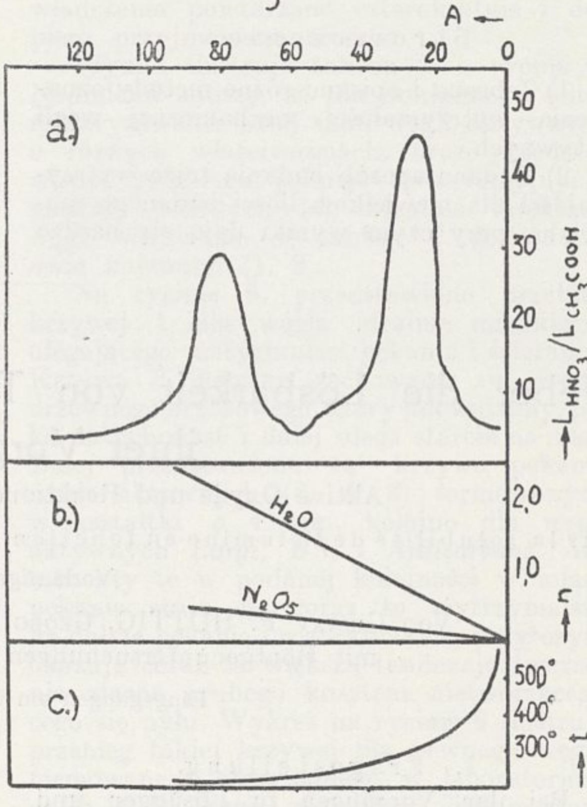
Hiebei ist zunächst festzuhalten, dass es sich bei den hier interessierenden Fällen niemals um eine Löslichkeit im thermodynamischen Sinn handelt: eine solche thermodynamisch definierte Löslichkeit bezeichnet die Einstellung auf ein endgültiges Gleichgewicht, das bei gegebener analytischer Zusammensetzung des Systems unabhängig von dem ursprünglichen Alterungsgrad des festen Stoffes ist und sich überdies reversibel einstellen lässt. Bei den hier interessierenden Fällen wird ein solcher Zustand bei unvollständigem Auflösen meist auch nicht einmal näherungsweise erreicht. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit (welche Bezeichnungsweise wir zur Vermeidung von Verwechslungen mit den entsprechenden thermodynamisch definierten Grössen nachfolgend durch die Ausdrücke „Lösbarkeit", oder „Aufschliessbarkeit„ und „Unlösbarkeit" oder „Nicht-Aufschliessbarkeit" ersetzen) ist bei den hier betrachteten Fällen nur eine Frage der Auflösungsgeschwindigkeit: ist diese so gering, dass sie unter den gegebenen Verhältnissen und Zeitdauern praktisch nicht mehr nennenswert in Erscheinung tritt, dann bezeichnen wir den festen Körper als unlösbar in dem betreffenden Lösungsmittel. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff aus dem Bodenkörper in die flüssige Phase übergeht. Da dies ein verhältnismässig rascher Vorgang sein dürfte, so ist anzunehmen, dass er sehr bald zu einer Sättigung in Bezug auf den jeweiligen Zustand des festen Bodenkörpers führt und dass die später noch beobachteten viel langsameren Aenderungen ihre Ursache in Vorgängen innerhalb der festen Phase haben. In diesem Sinn ist es nicht ausgeschlossen, dass den auch nach nicht zu langer Zeit beobachteten Lösbarkeiten der Charakter eines Gleichgewichts mit dem jeweils vorhandenen Bodenkörper zukommen kann[3]).

[3]) Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der Einstellung des Sättigungsdruckes des Bodenkörpers gegen eine Gasphase (vgl. R. Fricke u. G. F. Hüttig, *Hydroxyde und Oxydhydrate* Akad. Verlagsges. Leipzig 1937, S. 544 ff.), nur dass hier bei der Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes die Beteiligung einer zweiten im Abbau entstandenen festen Phase wegfällt, hingegen der Einfluss der flüssigen Phase auf den festen Bodenkörper hinzukommt.

2. Ueber die Lösbarkeit der Tonerden, welche bei einer allmählich fortschreitenden thermischen Zersetzung des $Al(NO_3)_3 . 9 H_2O$ vorliegen[4]).

Das $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ oder $Al_2O_3 . 3N_2O_5 . 18 H_2O$ zeigt im Röntgenogramm die scharfen Linien eines kristallisierten Stoffes mit sehr starken Laue-Effekten. Aus der Formel errechnet sich, dass auf je 1 Mol Al_2O_3 (=101,94 g) in diesem Stoff enthalten sind 648,5 g (=A) verflüchtigbare Anteile (N_2O_5 und H_2O). Bei einer thermischen Zersetzung, bei welcher ein Schmelzen vermieden wurde, konnte auch noch bei einem Gehalt an verflüchtigbaren Substanzen von A=373,6 g in

Fig1



der Lage und Schärfe der Röntgeninterferenzen keine Veränderung festgestellt werden. Der Laue-Effekt wurde hier in vermindertem Ausmasse beobachtet. Ist die thermische Zersetzung bis zu dem Wert A=93,6 g fortgeschritten, so entspricht die Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers dem Verhältnis $Al_2O_3 . 0,47 N_2O_5 . 2,46H_2O$; dieser Bodenkörper zeigt die ursprünglichen Röntgeninterferenzen des $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ nur noch

[4]) Ueber neutrale und basische Aluminiumnitrate vgl. Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, Berlin 1934, Aluminium, Teil B. (System Nummer 35), S. 149 ff. Ueber Aluminiumoxyde ebenda. S. 78 ff.

andeutungsweise, hingegen wird eine allgemeine Schwärzung des Films beobachtet; die zwei Maxima dieser Schwärzung liegen an den Stellen, wo bei einem γ-Aluminiumoxyd die Hauptlinien liegen. Bei der weiteren thermischen Zersetzung verschwinden auch die hier noch andeutungsweise vorhandenen Linien des $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$. Im übrigen ändert sich aber die Röntgencharakteristik nicht bis zu der Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprechend $Al_2O_3 . 0{,}0\ N_2O_5 . 0{,}18\ H_2O$. In diesem Zersetzungsintervall wird das N_2O_5 und H_2O gleichmässig in dem molaren Verhältnis 1:5 ausgetrieben, in der Abbildung 1, Feld *b* ist auf der Abszissenachse (von rechts nach links aufgetragen) der jeweils dem Bodenkörper noch zukommende *A*-Wert und auf der Ordinatenachse die Anzahl Mole N_2O_5 bzw. H_2O, die in dem Bodenkörper pro 1 Mol Al_2O_3 noch enthalten sind, aufgetragen. In der gleichen Abbildung ist im Feld *c* als Ordinate die Temperatur aufgetragen, bei welcher die Zersetzung während stets konstanter Zeiten bewerkstelligt wurde, um zu einem Bodenkörper mit dem verflüchtigbaren Anteil $=A$ zu gelangen.

Von den bei dieser allmählich fortschreitenden thermischen Zersetzung entstandenen Bodenkörpern wurde die Lösbarkeit in Salpetersäure und Essigsäure bestimmt[5]; die Lösbarkeit nimmt bei fortschreitendener Zersetzung im allgemeinen ab; namentlich gross ist der Abfall in dem Zersetzungsgebiete etwa $A=100$ bis 80, also dort, wo der Zersetzungsvorgang mit zwei Phasen im festen Bodenkörper in einen solchen mit einer Phase übergeht. Ist die Zerzetzung bis unterhalb $A=20$ fortgeschritten, so zeigen die Lösbarkeiten Anstiege, so dass ein Präparat mit $A=3$ in HNO_3 besser löslich ist, als ein solches mit $A=20$; die Lösbarkeit in CH_3COOH steigt auch an, fällt aber bei $A=4$.

In der Abb. 1, Feld *a* ist auf der Ordinate das Verhältnis der Lösbarkeiten in Salpetersäure ($=L_{HNO_3}$) und in Essigsäure ($=L_{CH_3COOH}$) und auf der Abszisse so wie früher die *A*-werte aufgetragen. Unter den von uns gewählten Bedingungen (namentlich in Bezug auf die für jede Säure stets konstant gehaltene Konzentration) ist der Quotient $L_{HNO_3} : L_{CH_3COOH}$ im allgemeinen $=5$. Aus diesem angenähert konstanten Verlauf ragen zwei spitze Maxima hervor, wovon das eine bei $A=80$ und das andere noch höher bei $A=25$ liegt. In diesen Gebieten erfährt also die Salpetersäure im Vergleich zu der Essigsäure als Lösungsmittel eine selektive Bevorzugung.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen gehen wir von der in der Reaktionskinetik (und ähnlich in der Katalyse) bewährten Annahme aus, dass ein nicht zu Ende gealterter fester Stoff verhältnismässig rasch in einer Reaktion reagiert, welche ihn zu dem Stoff zurückbildet, aus welchem er entstanden ist („Erinnerungsvermögen der Materie"). In diesem Sinn wäre es verständlich, dass für die aus festen Aluminiumnitrat entstandenen Aluminiumoxyde die Salpetersäure ein vergleichsweise günstigeres (rascher wirkendes) Lösungsmittel als gegenüber irgendwelchen in anderer Weise entstandenen Aluminiumoxyden ist. Einer zusätzlichen Erklärung bedarf die vorliegende Beobachtung, derzufolge eine solche selektive Bevorzugung ganz besonders stark dort in Erscheinung tritt, wo die einphasige Zersetzung im Bodenkörper einsetzt (etwa $A=80$) und wo die einen Uebergang des amorphen γ-Aluminiumoxydes in das kristallisierte γ-Aluminiumoxyd betreffenden Rekristallisationserscheinungen beginnen (etwa $A=25$). Hiebei darf die Verschiedenheit dieser beiden Erscheinungen nicht übersehen werden, indem im ersteren Fall der Vorgang mit einem starken (aber für die einzelnen Lösungsmittel eben verschiedenen) Abfall der Einzellöslichkeiten verbunden ist, während für den letzteren Fall das Gegenteil zutrifft, im letzteren Fall zeigen alle Einzellöslichkeiten Ansätze zu einem Anstieg, der nach dem Hedvallschen Prinzip oder dem „Prinzip des schlecht zugeknöpften Rockes"[6]) beim Rekristallisationsvorgang als eine allgemeine Steigerung der Reaktivität vorauszusehen wäre. Man hat sich nun mit der Tatsache abzufinden, dass von dieser Steigerung das infolge des Erinnerungsvermögens selektiv begünstigte Lösungsmittel in noch grösserem Ausmass als die übrigen betroffen wird. Es wäre möglich, hiezu bestimmtere modellmässige Vorstellungen zu bilden, ohne dass ihnen bei den derzeit vorhandenen experimentellen Grundlagen ein grösserer Wert zugesprochen werden könnte.

3. Die Lösbarkeit des Aluminiumoxyds im Verlaufe seines Ueberganges von γ-Al_2O_3 in α Al_2O_3.

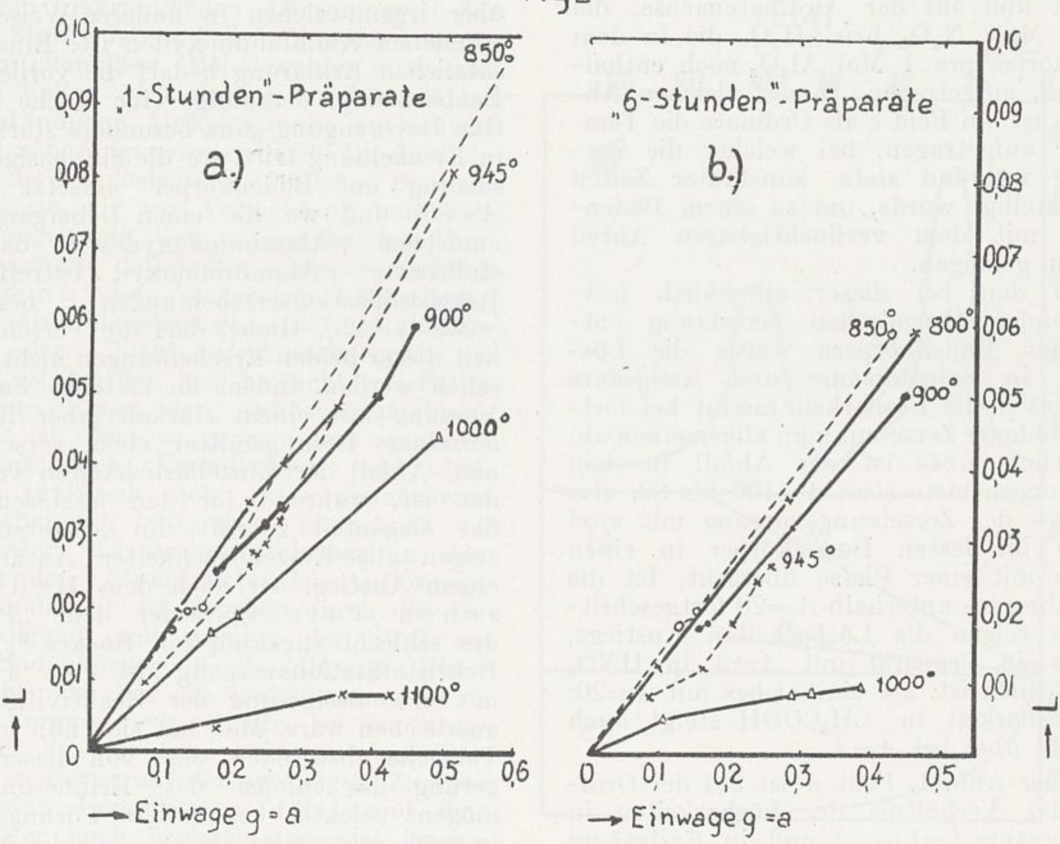
Ein in definierter Weise hergestelltes Aluminiumoxydhydrat wurde bei 500° vorgetrocknet, dann zerrieben und während

[5]) Die an den weniger weitgehend abgebauten Präparaten erhaltenen Ergebnisse sind mitgeteilt in der 104. Mittlg.: G. F. Hüttig, E. Zeidler und E. Franz, Z. anorg. u. allgem. Chem. **231**, 110—115 (1937) und sollen bei den vorliegenden Darstellungen mit verwendet werden.

[6]) Vergl. 103. Mittlg.: G. F. Hüttig, Monatsh. **69**, 46 (1936).

4 Stunden bei 750° gehalten. Hierauf wurden verschiedene Anteile dieses Präparates in der Dauer von 1 Stunde (=„1 Stunden-Reihe") auf verschieden hohen konstanten Temperaturen und zwar $t_1 = 800°$ bzw. 850°, 900°, 945° und 1000° gehalten. In der gleichen Weise wurde eine zweite Reihe hergestellt, bei welcher die Dauer, der das Präparat der Temperatur t_1 ausgesetzt war, 6 Stunden betrug (= „6 Stunden-Reihe"). Bei der „1 Stunden-Reihe" zeigen die Röntgenogramme des bis auf einschliesslich $t_1 = 900°$ vorerhitzten Präparates nur die breiten Linien des γ-Al_2O_3; bei dem auf $t_1 = 950°$ vorerhitzten Präparat werden neben dieser Röntgencharakteristik auch noch schwache dem α Al_2O_3 angehörende Linien beobachtet; bei dem auf $t_1 = 1000°$ vorerhitzten Präparat sind die Linien beider Modifikationen deutlich vorhanden. Bei dem auf $t_1 = 1000°$ vorerhitzten Präparat der „6 Stunden-Reihe" sind fast nur die Linien des α-Al_2O_3 vorhanden, während die Linien des γ-Al_2O_3 nur andeutungsweise erkannt werden können. Die Linien des α-Al_2O_3 treten immer viel schärfer auf, auch wenn ihre Intensität gering ist.

Fig2



Die Lösbarkeitsversuche wurden stets so durchgeführt dass eine Einwage a mit 250 cm einer Salzsäure, welche 4,114 Mole HCl pro Liter enthält, bei 45° versetzt wurde und während 60 Minuten in stets der gleichen Weise gerührt wurde; hierauf wurde die in Lösung gegangene Menge Al_2O_3 (= Lg) bestimmt. Für jedes Präparat wurden Versuche mit verschieden grossen Einwagen ausgeführt.

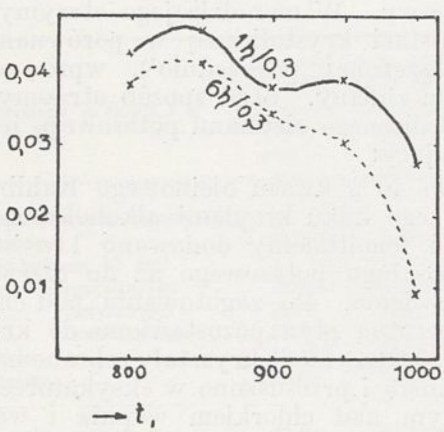
Die Ergebnisse dieser Lösbarkeitsversuche sind in der Abb. 2 mitgeteilt. Der linke Teil dieser Figur bezieht sich auf die „1 Stunden-Reihe", der rechte Teil auf die Präparate der „6 Stunden-Reihe". In beiden Teilen ist auf der Abszissenachse die Grösse der Einwage (= a g), auf der Ordinatenachse die in Lösung gegangene Menge (= L g) aufgetragen. Die zu dem gleichen Präparat zugehörigen Punkte sind miteinander verbunden und auf der Verbindungslinie die das Präparat kennzeichnende Temperatur der Vorbehandlung $= t_1$ verzeichnet.

Man sieht, dass die Lösbarkeit von der Bodenkörpermenge abhängig ist. Jede der ein und demselben Präparat zugehörigen Verbindungslinien ist—von geringfügigen, Schwankungen abgesehen—eine Gerade, welche durch den Ursprung des Koordinatensystems hindurchgeht. Demnach besteht in-

nerhalb des von uns untersuchten Bereiches eine direkte Proportionalität zwischen der Grösse der Einwage und der in Lösung gegangenen Menge.

Jedes der Präparate verhält sich also in Bezug auf die Lösbarkeit so, a l s o b es aus einem sehr schwer löslichen Al_2O_3 bestehen wurde, dem relativ geringe Mengen eines verhältnismässig sehr leicht löslichen Al_2O_3 beigemengt sind; die leichter lösliche Form würde demnach unter den von uns eingehaltenen Bedingungen immer vollständig in Lösung gehen, ohne dabei die ihm zugehörige Sättigungskonzentration zu erreichen. Die Tangente des Winkels, den die Lösbarkeitsgeraden gegen die Abszisse einschliessen, wäre bei einer solchen Betrachtungsweise ein Mass für den Gehalt der leichter löslichen Form in dem Bodenkörper; innerhalb der „1 Stunden-Reihe" würde sich auf dieser Grundlage für das 800°-Präparat der Gehalt an einer leichter löslichen Form im Bodenkörper mit 15%, für das 1000°—Präparat mit 9% ergeben[7]).

Fig.3.



Prinzipiell ähnliche Verhältnisse haben wir auch bei der Uebergangsreihe von Anatas in Rutil beobachtet.

Will man die Veränderungen der Lösbarkeit in der Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung erfassen, dann ist es notwendig, die Lösbarkeit bei konstanter Einwage zu betrachten. Dies ist in der Abb. 3 geschehen. Daselbst ist auf derAbszisse die Temperaturvorbehandlung$=t_1$ und auf der Ordinatenaschse die vorhin definierte Lösbarkeit $= L$ aufgetragen. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf Präparate der „1 Stunden-Reihe", die gestrichelt ausgezogenen Kurven auf Präparate der „6 Stunde-Reihe".

Man sieht, dass in dem hier untersuchten Gebiete die Lösbarkeit im allgemeinen mit der Temperatur der Vorbehandlung absinkt. Zwischendurch gibt es aber auch vorübergehende Anstiege zu Maxima. Diese sind an Aluminiumoxyden anderer Provenienz in verstärktem Ausmasse zu beobachten, so dass ihr reller Charakter nicht zweifelhaft ist. (Noch nicht veröffentlicht.) Wir brigen diese Erscheinungen mit dem H e d v a l l s c h e n Prinzip in kausalen Zusammenhang, demzufolge der Uebergang aus einer Modifikation in eine andere durch Zustände erhöhter Reaktivität hindurchgeht. In Analogie zu vielen anderen Beobachtungen muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass eine ähnliche Umwandlung, wie sie bei höheren Temperaturen das gesamte Kristallgitter erleidet, und die infolgedessen röntgenspektroskopisch erfassbar ist, bei niederen Temperaturgebieten innerhalb der Oberfläche statfindet. Die Beschaffenheit der Oberfläche, welche die Angriffsstelle für das Lösungsmittel darstellt, kann aber für die Wirkung des Lösungsmittels mit von entscheidendem Einfluss sein.

Prag. Institut für anorganische
und analytische Chemie
der Deutschen Technischen Hochschule.

STRESZCZENIE.

O możności rozpuszczenia i roztwarzalności tlenków glinu.

Autorzy rozróżniają rozpuszczalność (Löslichkeit) i łatwość rozpuszczania (Lösbarkeit). Rozpuszczalność charakteryzuje, jak wiadomo, stan po osiągnięciu równowagi całkowitej. Badane zjawiska nie odnoszą się do tego stanu. Chodzi tu raczej o prędkość z jaką się ciało stałe w danych warunkach rozpuszcza. Tę wartość autorzy nazywają łatwością rozpuszczania.

Na preparatach tlenku glinu różnej przeszłości badano zależność łatwości rozpuszczania od stanu osadu.

Al_2O_3. $3N_2O_5$. $18H_2O$ rozłożono termicznie unikając topnienia. Linie rentgenogramu, zrazu ostre, przy Al_2O_3. 0,47 N_2O_5. 2,46 H_2O są tylko słabo zarysowane, natomiast ogólne zaczernienie, które ma swoje maksimum w miejscu, gdzie γ-Al_2O_3 leżą linie główne. Dla tych produktów rozkładu oznaczono łatwość rozpuszczenia w kwasie azotowym i octowym, która na ogół opada, ale wykazuje także przejściowe wzrosty. Krzywa stosunku łatwości rozpuszczania w obu kwasach $\frac{L_{HNO_3}}{L_{CH_3COOH}}$ wskazuje dwa maksima.

W tym więc zakresie kwas azotowy jest selektywnie uprzywilejowany.

Przygotowany w określony sposób preperat γ-A_2O_3 ogrzewano do różnych temperatur od 800°—1100° przez

[6]) Dieser Uebergang ist eingehend von W. B i l t z, A. L e m k e und K. M e i s e l. Z. anorg. allgem. Chem. **186**, 373 (1930) studiert worden.

[7]) Ueber die Abbhängigkeit der Löslichkeit von der Bodenkörpermenge als Kriterium der „physikalischen" Einheitlichkeit vgl. R. F r i c k e, u. R. H u m m e, Z. anorg. allgem. Chem. **172** (1928), 234; R. F r i c k e, Kolloid Z. **49** 230 (1929) u. a. O.

1 lub 6 godzin. W wyniku rentgenogramy szeregu jednogodzinnego okazywały przy 850° jedynie szerokie linie γ-Al_2O_3, przy 950° słabe linie α-Al_2O_3 (po sześciogodzinnym ogrzewaniu do 1000° lub po 1 godzinnym do 1100° widoczne były jedynie linie α-Al_2O_3. Łatwość rozpuszczania w kwasie solnym zależy od ilości osadu rozpuszczanego i jest wprost proporcjonalna do namiaru. Robi to wrażenie jak gdyby do bardzo mało rozpuszczalnego Al_2O_3 domieszane były stosunkowo nie wielkie ilości łatwiej rozpuszczalnego. Tangens kąta prostej „łatwości rozpuszczania" z osią odciętych jest miarą zawartości postaci łatwiej rozpuszczalnej. Podobne stosunki panują również przy przejściu od anatazu do rutylu. Łatwość rozpuszczenia przy stałej naważce rozpatrywana w zależności od uprzedniej obróbki termicznej wykazuje naogół spadek wraz ze wzrostem temperatury obróbki uprzedniej. Są jednak dwa miejsca wzrostu łatwości rozpuszczania. Zjawisko to autorzy łączą z „regułą Hedvalla" ponieważ można przyjąć, że zmiany podobne do tych, jakim w wyższych temperaturach ulega cała siatka krystaliczna, mogą się w niższych temperaturach odbywać na powierzchni. Jakość powierzchni znów może być między innymi decydująca dla działania rozpuszczalnika.

Studia nad metodą pośrednią oznaczania kwasów tłuszczowych względnie tłuszczów w obecności mydła

Sur une méthode indirecte de dosage des acides gras en présence de savon

Kazimierz IHNATOWICZ

Zakład Technologii i Towaroznawstwa Akademii Handlu Zagranicznego we Lwowie

Nadeszło 3 października 1938

W pracy ogłoszonej w Przemyśle Chemicznym[1]) okazało się, że przeprowadzenie pośredniego oznaczenia niezmydlonego tłuszczu w zagotowanym mydle przy stosowaniu roztworów 0,5 normalnych jest niemożliwe. W wymienionej pracy zaznaczono również, że celem zorientowania się w zjawiskach występujących podczas procesu analitycznego trzeba będzie przeprowadzić badania z roztworami o mniejszej koncentracji.

Stosowanie jednak roztworów o mniejszej koncentracji pociągać za sobą musi silniejsze występowanie hydrolizy. Ażeby stwierdzić w jakim stopniu zachodzą zjawiska hydrolityczne, a zarazem stwierdzić, czy występuje jakiś wpływ mydła na wskaźnik, o czym wspomina w pracy swojej Poethke[2]), zbadałem zachowywanie się mydeł potasowych kwasów stearynowego, palmitynowego, oleinowego i stearyny technicznej w roztworach 0,2, 0,1 i 0,01 normalnych. Własności kwasów tłuszczowych i stearyny technicznej podano w ogłoszonej, a cytowanej powyżej pracy[1]). Operowałem roztworami alkoholowymi ługu potasowego i wodnymi kwasu solnego bez dodatku i z dodatkiem 10 cm^3 na 25 cm^3 ługu potasowego alkoholi propilowego, butylowego, izoamilowego, gliceryny i glikolu. Wyniki badań podają tablice 1, 2 i 3. Wyniki są średnimi z dwu oznaczeń, przy czym różnica w oznaczeniach wynosiła zaledwie 0,02 — 0,06 cm^3 używanego kwasu. Mianowanie roztworów przeprowadzano za pośrednictwem biurety zwykłej i mikrobiurety.

W badaniach stosowano także i oleinian potasowy. W metodzie jego otrzymywania w postaci krystalicznej w porównaniu do zamieszczonej poprzednio[1]), wprowadziłem pewne zmiany. Stąd sposób otrzymywania krystalicznego oleinianu potasowego jest następujący:

Do 40 g kwasu oleinowego Kahlbauma, zadanego kilku kroplami alkoholowego roztworu fenolftaleiny dodawano 1 *n* alkoholowego ługu potasowego aż do czerwonego zabarwienia. Po zagotowaniu pod chłodnicą zwrotną płyn pozostawiono do krystalizacji. Otrzymane kryształy zebrano na lejku Büchnera i przesuszono w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapnia i wapnem sodowym. Wysuszone kryształy w ilości 39 g krystalizowano powtórnie ze 100 cm^3 alkoholu, otrzymując krystaliczny oleinian potasowy w ilości 19 g, co odpowiada 41,8% wydajności teoretycznej. Wydajność mniejsza w porównaniu z wydajnością poprzednio ogłoszoną tłumaczy się nieprzerabianiem ługów pokrystalicznych.

Czystość preparatu stwierdzono metodą podaną w pracy poprzedniej[1]), a mianowicie:

wzięto subst.	zużyto 0,1 *n* HCL	co odpowiada
0,6972 g	22,104 cm^3	12,39% K
0,6978 „	22,104 „	12,38% K
0,6909 „	21,9135 „	12,40% K

znaleziono średnio 12,39% K,

obliczono teoretycznie z ciężaru molekularnego (wyliczonego z liczby zmydlania, a wynoszącego dla kwasu oleinowego 280) 12,29% K.

[1]) Przemysł chem. **22**, 179 (1938)

[2]) Fettchem. Umschau **42**, 180 i 197 (1935.

Preparat znaleziony jest więc preparatem czystym.

Dyskusja wyników tablicy 1, 2 i 3.

Jeżeli porównamy wyniki otrzymane w tablicach wymienionych z wynikami tablicy 1, zamieszczonej w pracy poprzedniej[1]), to uderza przede wszystkim różnica w ilości zużytych do zobojętnienia cm^3 ługu potasowego przez HCl w ślepej próbie i w próbie z mydłem. Rzecz ta jest zrozumiała, bo po pierwsze i hydroliza mydła w roztworach silniej skoncentrowanych jest mniejszą, a po drugie koncentracja 0,5 *n* HCl w stosunku do ilości powstałego w drodze hydrolizy KOH jest tak wielką, że uchwycenie tych drobnych ilości nawet przy stosowaniu mikrobiurety jest technicznie niemożliwym. Przy stosowaniu roztworów 0,2 normalnych różnice pomiędzy ślepą próbą a próbą z mydłem są mniejsze jak przy stosowaniu roztworów 0,1 normalnych, a zwłaszcza 0,01 normalnych. W tym ostatnim wypadku różnice są tak wielkie, a więc hydroliza mydła przy dodawaniu znacznych ilości 0,01 *n* HCl tak znaczna, że z góry wykluczą

Tablica 1.

Substancja w ilości 1 g	$b = cm^3$ 0,1 *n* HCl do ślepej próby zużyto	$a = cm^3$ 0,1 *n* HCl do próby z mydłem zużyto	$b - c$
Sól potasowa ze stearyny technicznej	20,935	21,075	0,14
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	18,465	18,575	0,11
„ butylowego . .	20,63	20,79	0,16
„ izoamilowego. .	20,835	21,05	0,215
glikolu	19,145	19,195	0,05
gliceryny	20,08	20,355	0,275
Stearynian potasowy . .	21,04	21,18	0,14
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	18,52	18,75	0,23
„ butylowego . .	20,725	20,91	0,185
„ izoamilowego. .	20,94	21,14	0,20
glikolu	19,145	19,245	0,10
gliceryny	20,285	20,63	0,345
Palmitynian potasowy .	20,94	21,06	0,12
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	18,47	18,57	0,10
„ butylowego . .	20,615	20,70	0,085
„ izoamilowego. .	20,775	20,89	0,115
glikolu	19,08	19,165	0,085
gliceryny	20,10	20,335	0,235
Oleinian potasowy . . .	21,08	21,26	0,18
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	18,59	18,815	0,225
„ butylowego . .	20,76	20,94	0,18
„ izoamilowego. .	20,95	21,155	0,205
glikolu	19,09	19,21	0,12
gliceryny	20,34	20,645	0,305

możność stosowania takich roztworów do celów analitycznych.

Porównując różnice *b*—*c* w tablicy 1 i w tablicy 2 stwierdza się, że różnice są znacznie mniejsze przy stosowaniu 0,2 *n* HCl, zwłaszcza wobec palmitynianu i oleinianu potasowego. Znaczniejsze różnice występują w stearynianie potasowym i w soli potasowej otrzymanej ze stearyny technicznej. Ten ostatni wypadek jest wynikiem silniejszej hydrolizy soli kwasów stearynowego w porównaniu do soli kwasów palmitynowego i oleinowego, co jest zresztą zjawiskiem znanym i stwierdzonym[3]).

Tablica 2.

Substancja w ilości 1 g	$b = cm^3$ 0,01 *n* HCl do ślepej próby zużyto	$c = cm^3$ 0,01 *n* HCl do próby z mydłem zużyto	$b - c$
Sól potasowa ze stearyny technicznej	22,37	27,02	4,65
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	11,04	14,485	3,445
„ butylowego . .	20,705	23,695	2,99
„ izoamilowego. .	21,885	24,825	2,94
glikolu	5,92	10,35	4,43
gliceryny	19.240	25,285	6,045
Stearynian potasowy . .	22,95	32,365	9,415
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	10,42	17.945	7,525
„ butylowego . .	20,285	23,905	3,62
„ izoamilowego. .	21,505	26,845	5,34
glikolu	6,515	16,625	10,11
gliceryny	18,85	nie daje się zmianować	—
Palmitynian potasowy .	21,855	24,95	3,095
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	11,83	13,88	2,05
„ butylowego . .	20,80	21,885	1,085
„ izoamilowego. .	21,46	23,735	2,275
glikolu	5,725	7,095	1,37
gliceryny •.	19,005	21,335	2,33
Oleinian potasowy . . .	22,715	25,105	2,39
z dodatkiem 10 cm^3			
alkoholu propilowego . .	20,105	22,025	1,92
„ butylowego . .	20,81	22,98	2,17
„ izoamilowego. .	22,165	23,99	1,825
glikolu	6,07	7,37	1,3
gliceryny	18,99	22,74	3,75

Z rezultatów omawianych badań wynika również, że wniosek Poethkego[2]), jakoby istniał wpływ mydła na fenolftaleinę jest mylnym, różnice które występują są jedynie wynikiem hydrolizy mydeł. Gdyby bowiem różnica występująca była wynikiem oddziaływania mydła na wskaźnik, to w takim razie przy stosowaniu wszelkich możliwych kombinacji, podanych w omawianych tablicach, rozpiętość pomiędzy ślepą próbą

[3]) Holde i Schwarz, Ber **40**, 91 (1907) z nowszych Fette u. Seifen **44**, 51 — 54 (1937).

Tablica 3.

Substancja w ilości 1 g	b = cm³ 0,2 n HCl do ślepej próby zużyto	c = cm³ 0,2 n HCl do próby z mydłem zużyto	b — c
Sól potasowa ze stearyny technicznej	21,69	21,90	0,21
z dodatkiem 10 cm³			
alkoholu propilowego . .	21,49	21,60	0,11
,, butylowego . .	21,615	21,75	0,135
,, izoamilowego .	21,675	21,84	0,165
glikolu	20,92	21,18	0,26
gliceryny	21,305	21,505	0,20
Stearynian potasowy . .	21,735	21,89	0,155
z dodatkiem 10 cm³			
alkoholu propilowego . .	21,45	21,615	0,165
,, butylowego . .	21,565	21,71	0,145
,, izoamilowego .	21,70	21,81	0,11
glikolu	21,02	21,205	0,185
gliceryny	21,28	21,635	0,355
Palmitynian potasowy .	21,805	21,92	0,115
z dodatkiem 10 cm³			
alkoholu propilowego . .	21,58	21,64	0,06
,, butylowego . .	21,71	21,75	0,04
,, izoamilowego .	21,795	21,845	0,05
glikolu	21,10	21,15	0,05
gliceryny	21,41	21,50	0,09
Oleinian potasowy . . .	25,105	25,20	0,095
z dodatkiem 10 cm³			
alkoholu propilowego . .	24,85	24,895	0,045
,, butylowego . .	24,945	25,00	0,055
,, izoamilowego .	25,23	25,36	0,13
glikolu	24,26	24,32	0,06
gliceryny	24,88	25,05	0,17

a próbą z mydłem powinna być przy tej samej ilości mydła rozpuszczonego w takiej samej objętości rozpuszczalników taka sama, przynajmniej dla danego mydła. Rezultaty badań wykazują jednak, że różnice te wahają się w stopniu znacznym, zależnie od dodanego odczynnika i to w stopniu nieproporcjonalnie wyższym, aniżeli by to wynikało ze stosowania bardziej rozcieńczonych roztworów. Tak więc różnice w tablicy 3 są większe aniżeli 10-krotne, chociaż różnica koncentracji roztworów używanych jest 10-krotna w porównaniu z tablicą 2. Natomiast nie da się ustalić jakiejkolwiek prawidłowości w występowaniu różnic, jakkolwiek warunki, w jakich prowadzono oznaczenia były zawsze identyczne.

We wszystkich tablicach występuje bardzo wyraźnie wpływ alkoholu propilowego i glikolu w kierunku zmniejszenia zużywanego do oznaczeń kwasu solnego. M o ż n a b y w n o s i ć, ż e a l k o h o l p r o p i l o w y i g l i k o l d z i a ł a j ą h a m u j ą c o n a d y s o c j a c j ę e l e k t r o l i t y c z n ą r o z t w o r ó w KOH, i t o w s t o p n i u s i l n i e j s z y m, a n i ż e l i n a h y d r o l i z ę s o l i k w a s ó w t ł u s z c z o w y c h. Sprawa ta jest tak ciekawa, że bliższemu zbadaniu tej kwestii postanowiłem poświęcić osobne studium.

Opierając się na danych umieszczonych w tablicy 1, 2 i 3 niniejszej pracy i na danych umieszczonych w tablicy 1 pracy poprzedniej[1]), przyjmując również, że przyczyną niedokładności w oznaczeniach jest hydroliza mydeł, ustalić można następujące dane, którymi należy się powodować w wypracowywaniu pośredniej metody analitycznej. Dane te są następujące:

1) Stosowane odczynniki a więc tak alkoholowy KOH, jak też i wodny HCl, powinny mieć koncentrację mniejszą niż 0,5 *n* roztworów.

2) Koncentracja tych odczynników nie powinna by przekraczać wysokości 0,1 *n* roztworów i wahać się powinna w granicach 0,2 do 0,1 *n* roztworów.

3) Koncentracja roztworów winna pozwalać na oznaczenie bardzo małych ilości niezmydlonego tłuszczu, a więc zgodnie z obliczeniem w pracy poprzedniej[1]) np. 0,007 g kwasu stearynowego, palmitynowego lub oleinowego.

4) Celem ewentualnego zmniejszenia wpływu hydrolizy należy spróbować dodawać do roztworów 10 cm³ alkoholu propilowego względnie glikolu, o ile te dodatki istotnie wpłynąć mogą na jej zmniejszenie.

Opierając się na powyższych założeniach wykonałem szereg oznaczeń, których rezultaty zestawione są w tablicach 4, 5, 6 i 7.

W tablicy 4 operowano 0,2 *n* roztworami przy 20% dodatku (na 0,5 g mydła 0,1 g kwasu) do danego mydła odpowiedniego kwasu tłuszczowego.

W tablicy 5 operowano 0,2 *n* roztworami przy 1% dodatku (na 0,5 g mydła 0,005 g kwasu) do danego mydła kwasu odpowiedniego tłuszczowego.

W tablicy 6 operowano roztworami 0,1 *n* przy 20% dodatku (0,5 g mydła na 0,1 g kwasu) do danego mydła odpowiedniego kwasu tłuszczowego.

W tablicy 7 operowano 0,1 *n* roztworami przy 1% dodatku (na 0,5 g mydła 0,005 g kwasu) do danego mydła odpowiedniego kwasu tłuszczowego.

We wszystkich przedstawionych tablicach tak do próby ślepej, jak też i do próby z mydłem wraz z dodatkiem kwasu tłuszczowego dodawano 25 cm³ alkoholowego ługu potasowego, określając oznaczenie w alkoholowym KOH jako normalne. Ilości kwasu oleinowego w tablicach 4, 5, 6 i 7, nie odpowiadają ściśle przyjętym dla innych kwasów ilościom dodawanym, ale obracają się w granicach nieco większych lub mniejszych, co jest wynikiem trudności

Tablica 4.

Substancja 0,5 g	Dodano kwasu	Gramów dodanego kwasu	$b - c$ różnica cm³ 0,2 n HCl między ślepą próbą a próbą z mydłem wraz z kwasem	Znaleziono gramów kwasu	Znaleziono % kwasu	Błąd w %
Normalne oznaczenie: stearynian potasu	stearynowego	0,1	1,584	0,0901	90,1	— 9,9
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,1	1,7123	0,0974	97,4	— 2,6
,, butylowego	,,	0,1	1,8760	0,1067	106,7	+ 6,7
glikolu	,,	0,1	1,7830	0,1013	101,3	+ 1,3
Normalne oznaczenie: palmitynian potasu	palmitynowego	0,1	1,925	0,0986	98,6	— 1,4
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,1	1.925	0,0986	98,6	— 1,4
,, butylowego	,,	0,1	2,0	0,1023	102,3	+ 2,3
glikolu	,,	0,1	1,893	0,9700	97,0	— 3,0
Normalne oznaczenie: oleinian potasu 1)	olejowego	0,1088	1,8397	0,1031	94,76	— 5,24
Normalne oznaczenie: oleinian potasu 2)	,,	0,1060	1,8397	0,1031	97,26	— 2,74
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego 1)	,,	0,1052	1,812	0,1016	96,5	— 3,43
,, ,, 2)	,,	0,1127	1,9498	0,1093	96,96	— 3,04
,, butylowego 1)	,,	0,1090	1,8854	0,1046	95,96	— 4,04
,, ,, 2)	,,	0,1000	1,729	0,0969	96,89	— 3,11
glikolu 1)	,,	0,1006	1,7656	0,09897	98,38	— 1,62
,, 2)	,,	0,1066	1,931	0,1082	101,5	+ 1,5
Normalne oznaczenie: stearynian techniczny potasowy	stearyny tech. M=267	0,1	1,7566	0,09388	93,88	— 6,12
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,1	1,7787	0,09500	95,0	— 5,0
,, butylowego	,,	0,1	1,7145	0,094	94,0	— 6,0
glikolu	,,	0,1	1,73	0,0925	92,5	— 7,5

technicznych przy odważaniu płynnego kwasu oleinowego.

Dyskusja wyników tablic 4, 5, 6 i 7.

We wszystkich tablicach stwierdza się, że istnieje możliwość jakościowego oznaczenia w drodze pośredniej ilości niezmydlonego kwasu tłuszczowego, znajdującego się w mydle. Jeżeli bowiem zgodnie z założeniem podanym w pracy poprzedniej[1]) przez a oznaczymy ilość cm³ HCl, potrzebnych do odmianowania wolnego alkali w danej ilości mydła, przez b oznaczymy ilość cm³ alkoholowego KOH dodanego do zmydlenia znajdującego się niezmydlonego tłuszczu wzgl. kwasu tłuszczowego w danej ilości mydła, a przez c oznaczymy ilość cm³ HCl zużytych do odmianowania nadmiaru KOH, to we wszystkich wypadkach stwierdza się istnienie różnicy pomiędzy b i c, przy czym b jest zawsze większe od c. Wielkość a we wszystkich wypadkach badanych wynosi 0, operowano bowiem solami obojętnymi. O ile więc chodzi o jakościowe stwierdzenie istnienia niezmydlonego kwasu tłuszczowego, to we wszystkich wypadkach a więc przy stosowaniu 0,2 i 0,1 n HCl czułość reakcji jest względnie dostateczna.

Jeżeli jednak porównamy ilościowe wyniki oznaczeń, przy czym wszystkie prowadzone były w identycznych warunkach, to stwierdzamy stosunkowo nieznaczne błędy w tablicach 4 i 6, a duże błędy w tablicach 5 i 7, przy czym w pojęciu błędu mieści się różnica w procentach pomiędzy 100 a znalezioną ilością. Z porównania tablic 4 i 6 wynika dalej, że ogólny średni błąd jest większy (3,895%) przy stosowaniu do mianowania 0,1 n HCl, aniżeli przy stosowaniu 0,2 n HCl (2,99%). W poszczególnych zaś wypadkach wielkość błędu zależy od jakości oznaczanego kwasu. Kwasy stearynowy i stearyna techniczna wykazują błędy większe, aniżeli kwasy palmitynowy i oleinowy. Zjawisko to leży we większej zdolności hydrolizowania mydeł obu wymienionych kwasów pierwszych w porównaniu do drugich. Tym samym stwierdza się słuszność tezy, że przyczyny w uzyskiwaniu ścisłych wyników analitycznych szukać należy w hydrolizie mydeł.

Powyższe rozważania i względnie korzystne wyniki stosują się jednak do

T a b l i c a 5.

Substancja 0,5 g	Dodano kwasu	Gramów dodanego kwasu	$b-c$ różnica cm³ 0,2 nHCl między ślepą próbą i próbą z mydłem wraz z kwasem	Znaleziono gramów kwasu	Znaleziono % kwasu	Błąd w %
Normalne oznaczenie: stearynian potasu	stearynowego	0,005	0,08737	0,004957	99,34	— 0,66
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego	,,	0,005	0,06898	0,00392	78,4	— 21,6
,, butylowego	,,	0,005	0,04139	0,002357	47,14	— 52,86
glikolu	,,	0,005	0,05059	0,002879	57,58	— 42,42
Normalne oznaczenie: palmitynian potatu	palmitynowego	0,005	0,0552	0,002832	56,64	— 43,36
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego	,,	0,005	0,08737	0,004483	89,6	— 10,4
,, butylowego	,,	0,005	0,05978	0,003067	61,54	— 38,46
glikolu	,,	0,005	0,07238	0,003714	74,27	— 25,73
Normalne oznaczenie: oleinian potasu . . . . 1)	olejowego	0,0044	0 0644	0,002466	56,04	— 43,96
Normalne oznaczenie: oleinian potasu . . . . 2)	,,	0,006	0,01012	0,00567	94,5	— 5,5
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego . . 1)	,,	0,0052	0,0736	0,00412	78,23	— 21,77
,, ,, . . 2)	,,	0,0069	0,1196	0,0067	97,1	— 2,9
,, butylowego . . 1)	,	0,005	0,0828	0,00464	92,8	— 7,2
,, ,, . . 2)	,,	0,005	0,0828	0,00464	92,8	— 7,2
glikolu . . . . 1)	,,	0,0051	0,0736	0,00397	77,84	— 22,16
,, ... 2)	,,	0,005	0,0828	0,00464	92,4	— 7,6
Normalne oznaczenie: stearynian techniczny potasowy . .	stearyny M=267	0,005	0,037	0,00198	39,6	— 60,4
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego	,,	0,005	0,0322	0,001713	34,26	— 65,74
,, butylowego	,,	0,005	0,10577	0,00565	113,00	+ 13,00
glikolu	,,	0,005	0,01835	0,000983	19,66	— 80,34

T a b l i c a 6.

Normalne oznaczenie: stearynian potasu	stearynowego	0,1	3,845	0,09884	98,84	— 1,16
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego . . .	,,	0,1	3,805	0,09763	97,62	— 2,38
,, butylowego	,,	0,1	3,79	0,09622	96,22	— 3,78
glikolu	,,	0,1	3,810	0,09798	97,98	— 2,02
Normalne oznaczenie: palmitynian potasu	palmitynowego	0,1	4,285	0,1096	109,6	+ 9,6
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego	,,	0,1	3,78	0,0971	97,1	— 2,9
,, butylowego	,,	0,1	3,843	0,0985	98,5	— 1,5
glikolu	,,	0,1	3,83	0,0982	98,2	— 1,8
Normalne oznaczenie: oleinian potasu . . . . 1)	olejowego	0,1084	3,812	0,10676	98,48	— 1,52
Normalne ozadczenie: oleinian potasu . . . . 2)	,,	0,1046	3,735	0,1046	100,0	— 0,0
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego . . . 1)	,,	0,1022	3,595	0,1083	105,96	+ 5,96
,, ,, ... 2)	,,	0,1005	3,54	0,09912	98,62	— 1,38
,, butylowego . . . . 1)	,,	0,1034	3,68	0,1030	99,61	— 0,39
,, ,, ... 2)	,,	0,1010	3,52	0,09857	97,59	— 2,41
glikolu . . . . 1)	,,	0,1020	3,55	0,09942	97,45	— 2,55
,, ... 2)	,,	0,1047	3,6	0,1008	99,8	— 0,2
Normalne oznaczenie: stenrynian techniczny potasowy . .	stearyny M = 267	0,1	3,603	0,09613	96,13	— 3,87
z dodatkiem 10 cm³ alkoholu propilowego	,,	0,1	3,577	0,09566	95,66	— 4,34
,, butylowego	,,	0,1	3,59	0,09585	95,85	— 4,15
glikolu	,,	0,1	3,56	0,09504	95,04	— 4,96

Tablica 7.

Substancja 0,5 g	Dodano kwasu	Gramów dodanego kwasu	$b-c$ różnica cm³ 0,1 nHCl między ślepą próbą a próbą z mydłem wraz z kwasem	Znaleziono gramów kwasu	Znaleziono % kwasu	Błąd w %
Normalne oznaczenia: stearynian potasu	stearynowego	0,005	0,08571	0,002438	48,76	— 51,24
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,005	0,05864	0,00167	33,4	— 66,6
,, butylowego	,,	0,005	0,09022	0,00250	51,8	— 48,2
glikolu	,,	0,005	0,01350	0,000384	7,68	— 92,32
Normalne oznaczenie: palmitynian potasu	palmitynowego	0,005	0,1985	0,00571	114,2	+ 14,2
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,005	0,167	0,00428	85,6	— 14,4
,, butylowego	,,	0,005	0,1624	0,00416	83,2	— 16,8
glikolu	,,	0,005	0,122	0,00313	62,6	— 37,4
Normalne oznaczenie: oleinian potasu . . . . 1)	olejowego	0,0059	0,1895	0,0053	89,83	— 10,13
Normalne oznaczenie oleinian potasu . . . . 2)	,,	0,0092	0,361	0,0100	108,69	+ 8,69
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego . . . 1)	,,	0,0068	0,262	0,00734	107,9	+ 7,9
,, ,, . . . 2)	,,	0,0063	0,235	0,00654	103,8	+ 3,8
,, butylowego . . . 1)	,,	9,005	0,207	0,00579	115,8	+ 15,8
,, ,, . . . 2)	,,	0,0052	0,218	0,00604	116,16	+ 16,16
glikolu . . . . 1)	,,	0,0063	0,144	0,00404	64,12	— 35,88
,, ...	,,	0,0072	0,207	0,00579	115,8	+ 15,8
Normalne oznaczenie: stearynian techniczny potasowy . .	stearyny M = 267	0,005	0,0632	0,00169	33,8	— 66,2
z dodatkiem 10 cm³						
alkoholu propilowego	,,	0,005	0,0947	0,00253	50,6	— 49,4
,, butylowego	,,	0,005	0,1398	0,00373	74,6	— 25,4
glikolu	,,	0,005	0,0677	0,00179	35,8	— 64,2

20%-owego dodatku kwasów tłuszczowych w stosunku do ilości wziętego mydła.

Inaczej przedstawia się sprawa, jeżeli ilość kwasów tłuszczowych wynosi 1% w stosunku do ilości branego do oznaczeń mydła. Błędy wykazane w tablicach 5 i 7 są bardzo znaczne, aczkolwiek we wszystkich wypadkach znalezioną różnicę $b-c$, przy czym b było zawsze większe od c. I w tych warunkach mniejsze błędy występują przy oznaczeniach kwasów oleinowego i palmitynowego większe przy oznaczeniach kwasów stearynowego i stearyny technicznej. Wiąże się to również ze wspomnianą już poprzednio różną zdolnością hydrolizowania omawianych kwasów. Ogólny średni procent błędów również mniejszy przy stosowaniu 0,2 *n* HCl (27,66%) aniżeli przy stosowaniu 0,1 *n* HCl (31,52%), zgodnie zresztą z tezą o hydrolitycznym wpływie na wynik oznaczenia.

Przy rozpatrywaniu wpływu dodawanych rozpuszczalników na wyniki oznaczeń nie da się jednak stwierdzić wyraźnego zmniejszenia błędu w oznaczeniach, aczkolwiek w wielu wypadkach dodatek używanych alkoholi sprowadza zmniejszenie błędu w porównaniu do oznaczeń normalnych. Natomiast nie daje się zauważyć jakakolwiek prawidłowość w wynikach ilościowych przy dodatku omawianych rozpuszczalników. Wynika więc z tego, że dodatek rozpuszczalników wpływa prawdopodobnie nie na zmniejszenie hydrolizy mydeł, ale wpływa hamująco na dysocjację elektrolityczną roztworów KOH, o czym wspomniałem poprzednio. I można by wnosić, ż e j e ż e l i s t o p i e ń w s t r z y m a n i a d y s o c j a c j i e l e k t r o l i t y c z n e j r ó w n a s i ę s t o p n i o w i z w i ę k s z e n i a h y d r o l i z y, t o w t a k i m w y p a d k u o t r z y m a m y j a k o w y n i k z m n i e j s z e n i e b ł ę d u w o z n a c z e n i u. Rzecz ta jednak nie mieści się w zakresie podjętych badań i wymaga osobnego studium, którym w przyszłości postanowiłem również się zająć.

Chociaż stosowanie 0,2 i 0,1 *n* roztworów wprowadza różnicę w błędach, zwiększając je w zależności od stosowania bardziej rozcieńczonych roztworów, to jednak różnica pomiędzy wielkością średnich błędów w tablicy 4 i 6 jest bardzo mała w porównaniu do wielkości średnich błędów w tablicach 5 i 7. W tablicach 4 i 6 mieszczą się wyniki otrzymane z analizy mieszaniny składającej

się z 0,5 g mydła i 0,1 g odnośnego kwasu, w tablicach 5 i 7 stosunek mydła do danego kwasu wynosi 0,5 g do 0,005 g. Istotnym więc czynnikiem wpływającym na zwiększanie się błędów w oznaczeniach **jest stosunek wagowy pomiędzy ilością mydła a ilością wolnego kwasu tłuszczowego.** Celem stwierdzenia, czy stosunek ten istotnie wpływa na wynik oznaczeń podjęto badania z najsilniej hydrolizującym się mydłem, a mianowicie ze stearynianem potasowym. Wyniki tych badań zamieszczone są w tablicy 8.

Tablica 8.

Stearynian potasu	Dodano kwasu stearynowego g.	b = cm^3 0,1 n KOH dodanego do ślepej próby	c = cm^3 0,1 n HCl po zobojętnieniu nadmiaru KOH w próbie z mydłem i dodatkiem kwasu
Oznaczenie normalne	0,005	23,10	23,48
Oznaczenie normalne	0,005	23,11	23,52
dodatkiem 10 cm^3 alkoh. propilowego	0,005	22,56	22,62
,, ,,	0,005	22,56	22,69

Okazuje się, że przy zmianie stosunków w kierunku zwiększenia ilości dodanego mydła otrzymujemy rezultaty, w których c jest większe niż b, t. zn. że hydroliza mydła uniemożliwia przeprowadzenie oznaczenia. Wprawdzie wobec czterokrotnego zwiększenia ilości mydła w stosunku do tej samej ilości rozpuszczalników stopień hydrolizy jest być może mniejszy, jak w wypadkach poprzednio omawianych, jednak ilość wydzielonego w drodze hydrolizy KOH jest już o tyle większą, że uniemożliwia przeprowadzenie oznaczenia. Ażeby więc po stwierdzeniu tych zjawisk móc dojść do znalezienia warunków, w których dało by się przeprowadzić ilościowe oznaczanie wolnych kwasów tłuszczowych, trzeba będzie podjąć badania w kierunku znalezienia takich czynników, które by wpływały hamująco na hydrolizę, a były niezależne od dodatku rozpuszczalników takich, jakimi operowano w przeprowadzaniu opisywanych badań.

Odnośne prace rozpoczęto, jak również prace nad oznaczeniem stopnia hydrolizy.

Na tym miejscu pozwalam sobie podziękować panu asystentowi Tadeuszowi Szkielskiemu za wybitną pomoc w przeprowadzaniu opisywanych prac.

ZUSAMMENFASSUNG

Studien zur indirekten Bestimmung von Fettsäuren bzw. Fetten in Gegenwart von Seifen.

In meiner früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, dass die indirekte Bestimmung des unverseiften Fettes in den Seifen in 0,5 n Lösungen unmöglich ist. Die vorliegende Arbeit sollte erhellen, ob diese indirekte Methode in 0,2; 0,1 und 0,01 n Lösungen möglich wäre. Es war aber zu befürchten, dass, wenn man mit schwachen Lösungen arbeitet, der Einfluss der Hydrolyse auf die Bestimmungen viel bedeutender sein kann. Um eben diesen Einfluss zu untersuchen und dabei auch den von Poethke gefundenen Einfluss der Seife auf den Indikator zu studieren, wurden entsprechende Untersuchungen mit 0,2, 0,1 und 0,01 n Lösungen aufgeführt. Da in allen Untersuchungen gleichfalls ölsaures Kali zur Anwendung kam, so wurde eine etwas modifizierte Methode zur Darstellung vom kristallinischem ölsaurem Kali ausgearbeitet. Es hat sich in allen Fällen, die in den Tafeln 1, 2 und 3 dargestellt sind, gezeigt, dass im Vergleich zu den Blindproben mit Seife (1 g Seife in 25 cm^3 alkoholischem KOH gelöst) immer ein Unterschied zwischen den beiden Proben gefunden wurde. In Anwesenheit von stearinsaurem Kalium und von Seife aus technischen Stearin wurden grössere Unterschiede gefunden, als in Anwesenheit von palmitinsaurem und ölsaurem Kalium, was mit der grösseren Hydrolyse der stearinsauren Salze übereinstimmt. Die Unterschiede waren auch desto grösser, je weniger konzentrierte Lösungen in Arbeit genommen wurden. Aus den Tafeln 1, 2 und 3, kann man aber auch den Schluss ziehen, dass von einem Einfluss der Seife auf Phenolphtalein nicht die Rede sein kann und dass die Unterschiede in den Bestimmungen nur als Folge der Hydrolyse zu betrachten sind. Wenn man nach Poetke an einem Einfluss der Seife auf den Indikator denken sollte, so müsste in allen möglichen Fällen, bei stets der gleichen Menge der Seife und der Lösungen, immer der gleiche Unterschied besonders für dieselbe Seife sich zeigen. Dies aber ist nicht der Fall; die Unterschiede sind viel grösser, als jene die nur auf Grund der kleineren Konzentrationen der Lösungen zu erwarten wären. Sie sind z. B. mehr als zehnmal grösser, obwohl die angewandte Konzentration nur zehnmal schwächer war. In allen Fällen kann man den bedeutenden Einfluss von Propylalkohol und Glykol bemerken. Man kann aber daraus schliessen, dass der Einfluss dieser beiden Alkohole vielmehr in der Verminderung der elektrolytischen Dissotiation von KOH, als in der Hydrolyse zu suchen ist.

Auf Grund dieser Erwägungen wurden ausführliche Bestimmungen der freien Fettsäuren vorgenommen, welche in Mengen von 20 und 1% der entsprechenden Seife zugesetzt worden waren. Die diesbezüglichen Schlüsse sind aus den Tafeln 4, 5, 6 und 7 zu ersehen.

Es hat sich gezeigt, dass wenn a die Anzahl cm^3 vom HCl ist, welche erforderlich sind, um das freie Alkali zu binden, b dagegen die Anzahl der zu einer abgewogenen Menge Seife zugefügten cm^3 alkoholischen KOH und schliesslich c die Anzahl von cm^3 HCl, welche zum Zurücktitrieren der als b zugegebenen Menge alkoholischer Kalilauge notwendig sind, dass dann bei einem Werte von $a = 0$, in allen Fällen der Wert von b grösser ist als c, was auf die Anwesenheit freier Fettsäure deutet. Somit konnte die indirekte Methode als qualitative Methode bei der angegebenen Menge von Seife und Fettsäuren gewissermassen als gelungen angesehen werden.

Man konnte sich aber nochmals überzeugen, dass der

Einfluss von Propylalkohol, Glykol und Butylalkohol nicht die gleichen Unterschiede in der Bestimmung freier Fettsäure hervorruft. Die Resultate sind sehr verschieden und es kann die Meinung geäussert werden, dass wenn der Grad der Hemmung der elektrolytischen Dissotiation seitens jener Lösungsmittel gleich dem Grade der Hydrolyse ist, wir es mit kleineren Fehlern in den Bestimmungen zu tun haben. In allen anderen Fällen sind die Fehler in den Bestimmungen der freien Fettsäure grösser. Es hat sich auch gezeigt, dass die Grösse der Fehler auch von dem Verhältnisse der Mengen von Seife und freien Fettsäure anhängt, was auch die Tafel 8 ausführlich zum Ausdruck bringt.

Um also quantitativ die Fettsäure in Anwesenheit von Seife zu bestimmen, müssen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Die diesbezüglichen Arbeiten sind im Gange.

Wpływ *p*H roztworów garbujących na chemiczne i fizyczne własności skóry garbowanej metodą przyśpieszoną ekstraktem dębowym

L'influence du *p*H des bains de tannage sur les propriétés chimiques des cuirs tannés par la méthode accélérée au jus de chêne

Józef JANICKI

Z Zakładu Technologii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 18 października 1938

W jednej z poprzednich prac[1]) podaliśmy metody garbowania skóry podeszwowej surowcami pochodzenia krajowego w ciągu 13 do 16 dni i ustalili, że z garbników krajowych nadaje się do tego celu najlepiej ekstrakt dębowy. Przyśpieszenie procesu garbowania uzyskaliśmy przez regulację *p*H, temperatury oraz koncentracji roztworów garbujących. Otrzymaliśmy wówczas skóry, których własności chemiczne były nieodpowiednie. Wykazywały one między innymi zbyt dużą zawartość substancji wymywalnej, dochodzącej do 20%, zgodnie z danymi ustalonymi przez innych autorów[2]) dla skór garbowanych metodą przyśpieszoną, nadto współczynnik przegarbowania tych skór był bardzo wysoki, gdyż dochodził do 154,7. Pociągało to za sobą oczywiście zmniejszenie jej wytrzymałości na rozerwanie i wpływało zarazem ujemnie na cały szereg innych własności.

W niniejszej pracy postawiliśmy sobie za zadanie, zbadać, czy przy zachowaniu metodyki podanej w poprzedniej pracy, można otrzymać skórę podeszwową, mającą takie same, lub zbliżone własności chemiczne, jak skóry garbowane powoli w dołach. Jako dalsze postanowiliśmy stwierdzić wpływ podwyższenia temperatury na własności chemiczne i fizyczne skór garbowanych w ciągu 14 dni po kąpieli garbującej o różnym *p*H

Część doświadczalna.

1) Garbniki: Do badań użyto ekstraktu dębowego, wysuszonego i sproszkowanego, firmy „*Quebracho*".

[1]) J. Janicki. Przemysł chem. w druku. 23 1 (1939).
[2]) Kubelka — Collegium 1936, 200.

2) Skóra: Do garbowania wzięto soloną skórę krowią, wagi około 25 kg. Moczenie, wapniowanie, odwapnianie, neutralizację przeprowadzono identycznie jak w poprzedniej pracy[3]). Do doświadczeń wzięto tylko krupon, który podzielono według następującego schematu:

Głowa

Lewa						Prawa
5	3	1	2	4	6	
11	9	7	8	10	12	
17	15	13	14	16	18	
23	21	19	20	22	24	
29	27	25	26	28	30	
35	33	31	32	34	36	
41	39	37	38	40	42	

Ogon

Schemat podziału kruponu.

3) Garbowanie: Skóry garbowano w naczyniach szklanych o wymiarze 24 · 21 · 8 cm. Kawałki skóry, użyte do doświadczeń miały powierzchnię 18 · 22 cm. Temperaturę, oraz *p*H kąpieli garbującej, regulowano identycznie, jak to podano w poprzedniej pracy.

Dla porównania wpływu temperatury na własności chemiczne i fizyczne skóry, użyto kawałków skóry ściśle sobie wzajemnie odpowiadających z lewej i prawej strony kruponu. Skóra nr 7, wzięta z lewej strony kruponu, odpowiadała skórze nr 8 z prawej strony. Do garbowania na zimno użyto skór

[3]) J. Janicki (l. c.)

oznaczonych liczbami nieparzystymi, a do garbowania na ciepło, liczbami parzystymi. Temperatura kąpieli garbującej wynosiła przy garbowaniu na zimno + 15°, a przy garbowaniu na ciepło przez

pierwsze 3 dni . . . . 15°
dalsze 2 „ . . . . 30°
„ 8 „ . . . . 37°
„ 1 „ . . . . 45°

Gęstość ekstraktu dębowego wynosiła 14°Bé, czas garbowania dla wszystkich skór 14 dni, a *p*H kąpieli garbującej było zmienne w granicach uwidocznionych w tablicy 1. Po ukończonym garbowaniu obmyto skóry starannie kilkakrotnie wodą, pozostawiono na noc w świeżej wodzie, a następnego dnia płukano je przez ½ godziny w beczce. Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej naoliwiono je lekko „Degraminem" i poddano walcowaniu w garbarni gnieźnieńskiej „Granit".

4) Analiza wygarbowanej skóry: Analizę gotowych skór przeprowadzono według metodyki podanej w poprzedniej pracy z tym, że własności fizyczne oznaczano dla wszystkich skór, a ponadto wyliczono jeszcze ilość substancji skórnej (kolagen + garbnik związany).

Wyniki badań zestawiono w tablicy 1.

Omówienie wyników.

Z tablicy 1 wynika, że otrzymane przez nas 16 kawałków skóry podeszwowej, wygarbowanych przy różnym *p*H, w temperaturze 15° z jednej, oraz 15—45° z drugiej strony, wykazują różne własności chemiczne i fizyczne.

Substancje wymywalne: Według danych literatury[4]) mają skóry, garbowane systemem przyśpieszonym wykazywać wysoką, bo około 20% wynoszącą zawartość substancji wymywalnej. Skóry otrzymane w poprzedniej pracy wykazywały, zgodnie z powyższym, wysoką zawartość substancji wymywalnej. W niniejszej pracy udało się, przez odpowiednie wymycie skór, znacznie obniżyć zawartość substancji wymywalnej. Skóry wymyte według metody podanej w części doświadczalnej, wykazują tylko 5,3—13,2% zawartości takich substancji. Wobec tego, naszym zdaniem cecha ta nie może być charakterystyczną własnością dla odróżnienia skór garbowanych systemem przyśpieszonym od skór garbowanych powoli. Skóry garbowane na ciepło wykazują w porównaniu ze skórami garbowanymi na zimno prawie zawsze mniejszą zawartość substancji wymywalnej. Należy podkreślić, że zależnie od *p*H użytej kąpieli, różnice pomiędzy zawartością substancji wymywalnej skór garbowanych na zimno, w porównaniu z garbowanymi na ciepło, są różne. Np. różnica ta, między skórami nr 7, a nr 8, garbowanymi przy *p*H = 7,0, między skórami nr 17 a nr 18, garbowanymi przy *p*H od 6,0—5,0 jest nie duża. Jednakże już między skórami nr 19 a nr 20, jest różnica w zawartości substancji wymywalnej bardzo znaczna. Skóra nr 22, garbowana na ciepło w *p*H od 5,0—3,0 wykazuje najmniejszą zawartość substancji wymywalnej. Fakt ten można było z góry przewidzieć, gdyż przez tak znaczne obniżenie *p*H kąpieli garbującej, nastąpiło silne związanie garbnika z kolagenem.

Można by dyskutować, czy tak znaczne zmniejszenie zawartości substancji wymy-

[4]) V. Kubelka (l. c.)

TABLICA 1.

	14 dni *pH*=7,0		14 dni *pH*=6,0		14 dni *pH*=5,0		7 dni *pH*=7,0 7 dni *pH*=6,0		7 dni *pH*=7,0 4 dni *pH*=6,0 3 dni *pH*=5,0		7 dni *pH*=6,0 7 dni *pH*=5,0		7 dni *pH*=6,0 4 dni *pH*=5,0 3 dni *pH*=4,0		7 dni *pH*=5,0 4 dni *pH*=4,0 3 dni *pH*=3,0	
	na zimno Sk. 7	na ciepło Sk 8	na zimno Sk. 9	na ciepło Sk. 10	na zimno Sk. 11	na ciepło Sk. 12	na zimno Sk. 13	na ciepło Sk. 14	na zimno Sk. 15	na ciepło Sk 16	na zimno Sk. 17	na ciepło Sk. 18	na zimno Sk. 19	na ciepło Sk. 20	na zimno Sk. 21	na ciepło Sk. 22
Woda %	18,1	16,4	18,4	17,5	17,0	18,4	17,3	15,4	16,4	16,4	16,5	16,6	16,5	17,5	17,1	16,4
Tłuszcz %	3,4	4 4	1,8	2,9	2,9	2,9	3,8	4,9	2,2	2,7	3,3	3,9	3,4	2,9	1,2	2,2
Popiół %	1,4	1,9	1,1	1,1	0,66	0,78	1,1	1,1	0,7	0,9	0,73	0,87	0,53	0,56	0,32	0,33
Wymywalne %	12,1	12,9	13,2	10,4	11,9	12,7	11,6	9,4	12,1	9,4	11,4	11,9	10,4	6,9	7,4	5,3
Niegarbujące %	2,0	2,2	2,1	1,6	1,7	2,3	2,0	1,8	2,2	1,6	1,7	2,4	2,0	2,2	1,8	1,6
Garbujące %	10,1	10,7	11,1	8,7	10,9	10,4	9,6	7,6	9,9	7,8	9,3	9,5	8,3	4,8	5,5	3,7
Kolagen %	40,56	41,54	39,92	36,59	38,15	32,82	42,74	35,34	39,50	31,0	33,19	29,80	35,28	34,36	37,30	30,72
Garbn. związ.%	24,44	22,86	25,58	31,51	29,39	32,40	23,46	33,86	29,10	39,6	35,24	36,93	33,89	37,78	36,68	45,05
Subst. skórna %	65,00	64,40	65,50	68,10	67,54	65,22	66,20	69,20	68,60	70,6	68,43	66,73	69,17	72,14	73,98	75,77
Współcz. przeg.	60,24	55,03	64,08	86,12	77,04	98,72	54,90	95,50	72,90	127,7	106,17	124,0	96,06	110,0	98,34	146,3
Wydajność	246,3	245,4	249,3	276,8	265,3	303,3	236,0	291,9	258,4	320,8	306,6	341,2	288,6	292,8	271,1	332,0
Nasiąkliwość																
po ½ godz.	23,8	21,3	39,3	34,9	40,3	11,5	21,3	36,5	44,4	33,5	41,6	37,4	29,9	31,6	31,1	39,1
po 24 „	32,1	42,7	46,2	43,2	43,9	31,6	45,7	41,8	51,4	43,4	47,7	43,1	43,7	39,6	39,6	39,8
Rozerwalność kg/cm	273,0	228,0	188,0	222,0	278,0	228,0	278,0	256,0	245,0	194,0	307,0	212,4	261,5	215,4	257,0	175,0
Grubość mm	2,2	2,3	2,5	2,7	2,3	3,3	2,7	2,5	3,1	3,7	2,6	3.2	2,6	2,6	2,8	4,1
Rozciągliwość%	15,0	20,5	7,0	32,5	23,5	37,0	10,0	29,0	25,0	38,0	30,0	20,0	26,5	21,0	31,0	27,5
Przepuszczalność	10 ml po 5 godz. przepuszcza	10 ml po 12 godz. przepuszcza	10 ml po 2 godz. przepuszcza	10 ml dopełn. do 20 cm po 32 godz przep.	10 ml po 2 godz. przepuszcza	10 ml po 2½ godz. przepuszcza	10 ml po 20 godz. przepuszcza	10 ml po 48 godz. przepuszcza	10 ml po 2 godz. przepuszcza	10 ml dopełn. do 40 ml po 4 dniach przep.	10 ml wody 5 godz. przepuszcza	10 ml wody 15 godz. przepuszcza	10 ml dopełn. do 50 ml wody po 5 dn. przep.	10 ml dopełn. do 20 ml wody po 24 godz przep.	10 ml dopełn. do 30 ml wody po 40 godz przep.	10 ml dopełn. do 30 ml wody po 48 godz przep.

walnej, jest rzeczą korzystną względnie ekonomiczną, gdyż według niektórych autorów[5]) pewna ilość tych substancji ma być raczej pożądana i wpływać dodatnio na niektóre własności skóry podeszwowej. Reasumując powyższe należy stwierdzić, że zawartość substancji wymywalnej w skórach garbowanych metodą przyśpieszoną, można regulować w sposób dowolny.

Garbnik związany: Ilość garbnika związanego waha się w skórach przeze mnie otrzymanych, w granicach od 22,86—45%. Różnice w zawartości garbnika związanego między skórami garbowanymi na zimno w porównaniu ze skórami garbowanymi na ciepło, są znaczne. Podpada, że różnice między skórami nr 7 a nr 8, oraz nr 17 a nr 18, nie są duże, podobnie jak to widzieliśmy przy zawartości substancji wymywalnej. Stosunkowo duże różnice zawartości garbnika związanego widzimy natomiast między skórami nr 13 a nr 14, nr 15 a nr 16 wreszcie między nr 21 a nr 22. Najmniejszą zawartość garbnika związanego, wykazuje skóra 8, garbowana na ciepło w pH = 7, najwyższą zaś skóra 22, garbowana przy pH = 5,0—3,0 również na ciepło. Wyniki nasze są na ogół zgodne z badaniami G. Rezebaka[6]), który stwierdza, że ilość garbnika związanego w skórze wzrasta wraz z zakwaszeniem kąpieli garbującej. Autor ten robił nadto doświadczenia nad wiązaniem garbnika przez proszek skórny w zależności od pH[7]) i stwierdził, że wiąże on w środowisku alkalicznym lub obojętnym prawie tyle garbnika, co przy naturalnym pH = 4,0, czego nie mógł potwierdzić, podobnie jak i my, przy doświadczeniach ze skórą białą. Sprzeczności wyników otrzymanych, tłumaczy autor tym, że w pH alkalicznym mamy silniejsze pęcznienie skóry białej, aniżeli w środowisku kwaśnym i, że z tego powodu dyfuzja garbnika w przypadku użycia skóry białej do garbowania w środowisku alkalicznym, jest utrudniona, a w następstwie wykazują skóry garbowane w środowisku takim, mniejszą zawartość garbnika związanego, aniżeli w pH naturalnym (= 4,0). Przy użyciu proszku skórnego, natomiast może garbnik, zdaniem Rezebaka swobodnie dyfundować i w rezultacie następuje związanie większej ilości garbnika. Naszym zdaniem tłumaczenie takie wydaje się mało prawdopodobne. Odmienne zachowanie się proszku skórnego, należy tłumaczyć tym, że proszek skórny, którym się posługiwał Rezebak, jest w dużym stopniu zdenaturowanym, jak to wykazały badania nasze, wykonane wspólnie z W. Grassmanem i F. Schneiderem[8]).

Substancja skórna jest sumą zawartości kolagenu oraz garbnika związanego; ma ona, zdaniem Kubelki[9]), służyć w sposób szczególniejszy jako kryterium do odróżnienia skór garbowanych powoli, od skór garbowanych systemem przyśpieszonym. Według tego autora, wszystkie skóry garbowane sposobem czysto dołowym, mają wykazywać zawsze powyżej 70% substancji skórnej, garbowane systemem przyśpieszonym natomiast, zawsze mniej. Z powyżej podanej tablicy widoczne jest, że zdołaliśmy otrzymać w ciągu 14 dni cały szereg skór, których zawartość substancji skórnej, jest bądź to bardzo zbliżona do 70%, bądź też nawet wyższa (skóry w nr 14, 16, 19, 20, 21 i 22). Nie wszystkie z wymienionych skór odpowiadają zarazem stawianemu przez Kubelkę warunkowi, by współczynnik przegarbowania był mniejszy od 100, lecz pewne z nich odpowiadają również i temu warunkowi.

Współczynnik przegarbowania, powiada nam ile części garbnika jest związanych z 100 częściami kolagenu. Według badań Kubelki, wynosi on dla skór garbowanych powoli, zawsze mniej aniżeli 100, jeżeli jest wyższy, wówczas zdaniem tego autora, zachodzi podejrzenie sztucznego związania garbnika z kolagenem przy pomocy kwasu. Nasze skóry wykazywały współczynnik przegarbowania od 55—146,3, i całkiem ogólnie możemy powiedzieć, że w miarę obniżenia pH kąpieli garbującej, następuje zwiększenie współczynnika przegarbowania. Cecha ta również nie może, zdaniem naszym, służyć jako kryterium dla odróżnienia skór garbowanych powoli, od skór garbowanych metodą przyśpieszoną.

Wydajność, czyli rendement skóry, powiada nam ile kg skóry gotowej otrzymuje z 1 kg suchego kolagenu. Waha się ona w skórach przez nas otrzymanych w granicach od 245 (skóra nr 8 garbowana przy pH = 7,0 na ciepło) do 341 (skóra nr 18, garbowana na ciepło przy pH = 6—5,0). Kubelka podaje dla skór garbowanych sposobem czysto dołowym, wydajność od 190—260, a dla skór, garbowanych metodą przyśpieszoną, od 250—360. Z naszych badań wynika, że wygarbowane w 14 dniach skóry wykazują zgodnie z tym, wydajność charakteryzującą skóry garbowane metodą przyśpieszoną. Maksymalnej wydajności 360, nie udało się nam jednakże w żadnym przypadku otrzymać.

Własności fizyczne, a mianowicie: nasiąkliwość, rozerwalność, grubość oraz

[5]) P. White i F. C. Caughly — J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem. 21, 421 (1937).

[6]) G. Rezebak J. Intern. Soc. Leather Trades, Chem. 20, 72, (1936).

[7]) G. Rezebak, Cuir techn. 24, 220 (1935).

[8]) W. Grassman, J. Janicki i F. Schneider. Stiasny-Festschr. 1937—74

[9]) Kubelka, l. c.

rozciągliwość skór przez nas otrzymanych, przedstawia się bardzo ciekawie.

N a s i ą k l i w o ś ć skór garbowanych na ciepło, w porównaniu ze skórami garbowanymi na zimno, jest na ogół jednakowa. Cecha ta jest w dużym stopniu zależna od pH kąpieli garbującej. Skóra nr 12, garbowana przez 14 dni na ciepło w $p\mathrm{H} = 5{,}0$, wykazuje wyjątkowo niską nasiękliwość. Ponieważ punkt ten jest bardzo bliski punktu izoelektrycznego kolagenu, przeto nasuwa się przypuszczenie, że zachodzi tutaj pewien związek między tymi dwiema wielkościami.

W y t r z y m a ł o ś ć n a r o z e r w a n i e jest u skór garbowanych na ciepło, na ogół mniejsza, aniżeli u skór garbowanych w zwykłej temperaturze. Różnica w wytrzymałości na rozerwanie jest największa między skórami 17 a 18 oraz 21 a 22. Podwyższona temperatura kąpieli garbującej działa więc jednak niekorzystnie na tę własność, czego w poprzedniej pracy nie mogliśmy stwierdzić. Powodem tego było to, że w poprzedniej pracy skóry po wygarbowaniu nie poddano walcowaniu, a różnice wytrzymałości na rozerwanie skór uwydatniły się dopiero po ich walcowaniu.

G r u b o ś ć s k ó r y. Kawałki surowej skóry, użyte do porównawczego garbowania na ciepło i na zimno, przy zachowaniu reszty warunków identycznych (pH i gęstość) wzięto z miejsc ściśle odpowiadających sobie z lewej i prawej strony kruponu. Grubość ich była więc identyczna. Po wygarbowaniu i walcowaniu, wykazywały skóry odnośne różną grubość. Różnice grubości zależały w dużym stopniu od pH użytej kąpieli garbującej. Skóry nr 7 i 8 garbowane przy $p\mathrm{H} = 7{,}0$, nie wykazują prawie żadnej, natomiast skóry nr 11 i 12, garbowane w $p\mathrm{H} = 5{,}0$ oraz nr 21 i 22 w $p\mathrm{H} = 5{,}0$—$3{,}0$, duże różnice.

P r z e p u s z c z a l n o ś ć n a w o d ę zmniejsza się w miarę obniżenia pH kąpieli garbującej. Różnice w przepuszczalności na wodę między skórami garbowanymi na ciepło oraz na zimno, są najmniejsze u skór garbowanych w kąpielach, których pH było przez cały czas garbowania jednakowe (skóry nr 7—12); przepuszczalność ich dla wody jest bardzo wysoka, garbowane zaś w kąpielach o zmiennych pH, wykazują już większe różnice.

W n i o s k i.

1) Przez odpowiednią regulacje pH, temperatury i gęstości kąpieli garbującej, można ekstraktem dębowym w ciągu 14 dni otrzymać skórę podeszwową, wykazującą na ogół takie same, lub zbliżone własności chemiczne i fizyczne, co skóry garbowane powoli w ciągu kilku miesięcy.

2) Z badań naszych wynika, że dane analityczne, mające według K u b e l k i charakteryzować skórę garbowaną powoli, w odróżnieniu od skóry garbowanej metodami przyśpieszonymi, nie są miarodajne. Skóry garbowane metodą przyśpieszoną, mają wykazywać w myśl badań tego autora: substancji wymywalnej powyżej 20%, substancji skórnej poniżej 70%, współczynnik przegarbowania poniżej 100%, a wydajność pomiędzy 250—360, czego nie mogliśmy potwierdzić, z wyjątkiem danych liczbowych, odnoszących się do wydajności.

3) Analiza chemiczna skór przez nas otrzymanych wykazuje zależnie od pH, oraz temperatury kąpieli garbującej następujące własności:

a) ilość substancji wymywalnej waha się w granicach od 5,3—13,2%

b) garbnika związanego od 22,86—45%

c) substancji skórnej od 64,4—75,77%

d) współczynnik przegarbowania od 55 — 146,3

e) wydajność skóry wynosi najmniej 245, a najwyżej 341.

4) Własności fizyczne naszych skór są najrozmaitsze. Najmniejszą nasiąkliwość miała skóra garbowana przez 14 dni w $p\mathrm{H} = 5{,}0$ w temperaturze od 15—45°. Skóry garbowane na ciepło wykazują w porównaniu ze skórami garbowanymi w zwykłej temperaturze mniejszą wytrzymałość na rozerwanie.

Dziękuję serdecznie J. W. Panu Profesorowi T a d e u s z o w i C h r z ą s z c z o w i, Dyrektorowi Instytutu Technologii Rolniczej U. P. za okazaną mi życzliwość przy wykonaniu tej pracy, zaś Funduszowi Kultury Narodowej za pomoc materialną, umożliwiającą zakup niezbędnych aparatów garbarskich.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ü b e r d e n E i n f l u s s d e s pH d e r G e r b s t o f f l ö s u n g e n a u f d i e p h y s i k a l i s c h e n u n d c h e m i s c h e n E i g e n s c h a f t e n d e s d u r c h b e s c h l e u n i g t e G e r b u n g m i t E i c h e n h o l z e x t r a k t e r h a t e n e n L e d e r s.

Bei entsprechender Regulierung des pH, der Temperatur und der Konzentration der Gerbstofflösung, konnte innerhalb 14 Tagen mit Eichenholzextrakt Unterleder erhalten werden, welches dieselben beziehungsweise ähnliche chemische und physikalischen Eigenschaften, wie langsam grubengegerbtes Leder, aufweist.

2) Die von K u b e l k a angegebenen Zahlen, welche zur Unterscheidung der langsam von den schnell gegerbten Sohlenledern dienen sollen, konnten durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die schnell gegerbten Leder sollen nach seinen Untersuchungen, einen Gehalt an auswaschbaren Substanzen von über 20%, Ledersubstanz unter 70%, Durchgerbungsgrad unter 100% und ein

Rendement zwischen 250 und 360 aufweisen, was wir mit Ausnahme der Rendementzahlen, nicht als zutreffend befinden konnten.

3) Die chemische Analyse der von uns erhaltenen Leder, zeigte je nach dem pH und der Temperatur des Gerbbades, folgende Eigenschaften:

a) Das Auswaschbare beträgt 5,3 bis 13,2%,

b) der gebundene Gerbstoff 22, 86, bis 45%,

c) die Ledersubstanz 64, 4 bis 75, 77%,

d) die Durchgerbungszahl 55 bis 146,3,

e) das Rendement 245 bis 341.

4) Die physikalischen Eigenschaften unserer Leder sind sehr verschieden. Die geringste Wasseraufnahme hatte, das in 14 Tagen bei $pH=5,0$ und einer Temperatur von 15—45°, gegerbte Leder. Die bei erhöhten Temperaturen gegerbten Leder besitzen im Vergleich mit den in normaler Temperatur gegerbten, eine geringere Reissfestigkeit.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Universität in Poznań.

Widoki rozwoju półkoksowania węgla kamiennego

Les possibilités du développement de la carbonisation de la houille à basse température

Inż. A. JARZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy, Dział Węglowy

Nadeszło 15 października 1938

Początkowy okres rozwoju półkoksowania w skali przemysłowej przypomina do pewnego stopnia warunki, w jakich rozwijał się przemysł koksowniczy. Kokosownictwo od początku swego istnienia, tj. mniej więcej od 300 lat miało za zadanie dostarczyć odpowiedniego paliwa stałego dla celów metalurgicznych, zarówno w zaraniu rozwoju kiedy koksowanie w mieleżach pojmowano jako proces odpędzenia siarki, jak również w czasach późniejszych, kiedy rozpoczęła się produkcja koksu połączona z uzyskaniem produktów ubocznych. Racjonalne zużytkowanie produktów ubocznych wprowadzone zostało stosunkowo niedawno; do dziś jeszcze zresztą prace w tej dziedzinie nie są zakończone. W wielu zagłębiach węglowych istnieje jeszcze szereg koksowni, które częściowo lub całkowicie nie wykorzystują próduktów ubocznych.

Półkoksowanie również w początkach swego rozwoju miało na celu produkcję tylko paliwa stałego, które dzięki własnościom łatwego i bezdymnego spalania było używane do celów domowych. Również i tu nie zwracano początkowo uwagi na produkty uboczne, które różniły się od produktów otrzymywanych przy koksowaniu i z czasem dopiero zyskały nowe dziedziny zastosowania. Kilkanaście lat temu wprawdzie rozwijała się w Niemczech produkcja półkoksu z uwagi na uzyskanie dużej ilości smoły pierwotnej, która była źródłem płynnego paliwa i olejów, jednakże przemysł ten nie mógł rozwinąć się należycie dopóki nie znaleziono zbytu na produkt główny, to jest półkoks.

Półkoksowanie węgla powstało w Anglii. W roku 1890 Th. Parker uzyskał patent na produkcję paliwa bezdymnego z węgla kamiennego za pomocą suchej destylacji w temperaturze 600°. Od tego czasu długo jeszcze sprawa półkoksowania nie wykroczyła poza laboratoria lub nieśmiałe próby w skali półtechnicznej, była jednakże przedmiotem zainteresowania wielu wynalazców, o czym świadczy duża ilość zgłoszonych patentów. Dopiero w ciągu ostatnich 15-tu lat rozpoczął się szybszy rozwój produkcji przemysłowej półkoksu w kilku krajach europejskich, osiągając największy stopień rozwoju w Anglii. Tablica 1 przedstawia stan produkcji półkoksu w Anglii. W roku 1936 pracowało 16 fabryk reprezentujących 11 różnych metod[1]).

TABLICA 1

	Jednostka	1933	1934	1935	1936
Węgiel przerobiony	tony	320800	287000	330300	367900
Produkty:					
Półkoks	„	224460	323000	262900	289950
Smoła	„	24600	26200	26700	31800
Gaz	1000 m³	60000	42000	47000	57000
Surowa benzyna z gazu	1000 litr.	3360	3480	3980	4960
		Wydajność na 1 tonę węgla (w procesach stosujących sam węgiel)			
Półkoks	kg	700	775	795	790
Smoła	„	70	74,8	73,5	76,6
Gaz	Kcal	865	840	820	790
Surowa benzyna z gazu	litry	12,1	13,1	13,3	13,3

Rok 1937 przynosi już podwojenie produkcji dzięki uruchomieniu kilku nowych instalacyj do półkoksowania, tak że zużycie węgla na tel cel przekroczyło 700 tysięcy ton[2]).

Produkcja półkoksu w Niemczech wy-

[1]) W. A. Bone i G. W. Himus—*Coal, its Constitution and Uses*. London, 1936.

[2]) *Report of the Sub-Committee on Oil from Coal*. Committee of ImperialDefence, London, February 1938.

nosiła w roku 1936 około 6000 ton, a w roku 1937 około 30000 ton[3]).

We Francji produkuje się również półkoks dla celów domowych, t. zw. sztuczny antracyt. W roku 1935 wyprodukowano 450 tysięcy ton i od tego czasu roczna produkcja niewiele się powiększyła, pomimo że importuje się pewną ilość węgla dla celów domowych. W Belgii przemysł półkoksowania nie rozwinął się jeszcze w skali przemysłowej, prowadzone są jednak próby w instalacjach specjalnych oraz prace nad przystosowaniem pieców koksowniczych do niższych temperatur.

Szybki rozwój produkcji półkoksu w Anglii i w Niemczech przypisać należy nie tylko udoskonalonym środkom technicznym, lecz także nowym dziedzinom zastosowania półkoksu i produktów ubocznych. Największe dotąd zastosowanie miał półkoks jako opał domowy. We wszystkich niemal mieszkaniach angielskich spala się węgiel na otwartych rusztach kominków, które w ten sposób przyczyniają się w bardzo znacznym stopniu do zadymienia powietrza nad miastami. Zastąpienie węgla półkoksem umożliwia mieszkańcom miast nie tylko uzyskanie większej ilości energii promienistej słońca, łatwiej przenikającej przez nie zadymioną atmosferę, lecz także lepsze wyzyskanie ciepła paliwa dzięki silniejszemu promieniowaniu półkoksu spalanego na kominku. Zalety półkoksu znane są powszechnie w Anglii i tylko z powodu wysokiej jego ceny sprzedażnej nie zastąpił on całkowicie węgla na kominkach. Rozważano niedawno w Anglii projekt wprowadzenia przymusu używania półkoksu za miast węgla do celów domowych[2]). Projekt ten miał na celu zwalczenie plagi dymu w dużych miastach, ożywienie przemysłu węglowego i otrzymanie większej ilości benzyny ze smoły i z gazu. Nie został on jednak przyjęty ponieważ zastąpienie węgla półkoksem zwiększyłoby zapotrzebowanie węgla najwyżej o 10%, natomiast koszta inwestycji byłyby bardzo wysokie, bowiem roczne zużycie węgla dla celów domowych wynosi około 30 milionów ton.

Szersze ujęcie zagadnienia półkoksowania nie tylko ze względu na wszystkie otrzymywane produkty, lecz i na surowiec przyczyniło się do szybkiego rozwoju tej gałęzi przemysłu. Niezmiernie ważnym czynnikiem jest tu możność półkoksowania węgli niższej jakości, które nie nadają się do produkcji koksu ze względu na dużą zawartość części lotnych oraz słabą spiekalność. Niemal w każdym zagłębiu węglowym są węgle słabo spiekające, które mogą jednak dać dość mocny produkt odgazowania, jeżeli proces prowadzić bardzo szybko. Warunek szybkiego ogrzewania nie może być zrealizowany w zwykłych piecach koksowniczych natomiast z łatwością w instalacjach do półkoksowania. Najkrótszy czas koksowania osiągnięty w nowoczesnych piecach koksowniczych wynosi 10 — 12 godzin; półkoksowanie, zależnie od typu pieca, trwa od 3 do 6 godzin. Większość pieców do półkoksowania jest zbudowana z żelaza co zapewnia dobre przewodzenie ciepła. Jednak szybkie zużycie żelaza stanowiło początkowo poważną przeszkodę w budowie pieców na większą skalę, i dopiero ostatnie postępy metalurgii trudność tę usunęły całkowicie. Żelazne retorty systemu *Low Temperature Carbonisation* pracują już na terenie Anglii około 10 lat[1]).

Oprócz własności bezdymnego spalania, półkoks odznacza się także innymi własnościami, dzięki którym znajduje on zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Rolę półkoksu w przemyśle łatwiej jest zrozumieć, biorąc pod uwagę, że jest on produktem zbliżonym własnościami do węgla drzewnego. Podobnie jak węgiel drzewny, półkoks daje się łatwo aktywować, to też znalazł on zastosowanie jako surowiec dla otrzymania wielu rodzajów technicznego węgla aktywowanego. Szereg metod, między innymi prosta metoda opracowana przez Chemiczny Instytut Badawczy pozwala otrzymać z półkoksu węgiel aktywowany wysokiego gatunku.

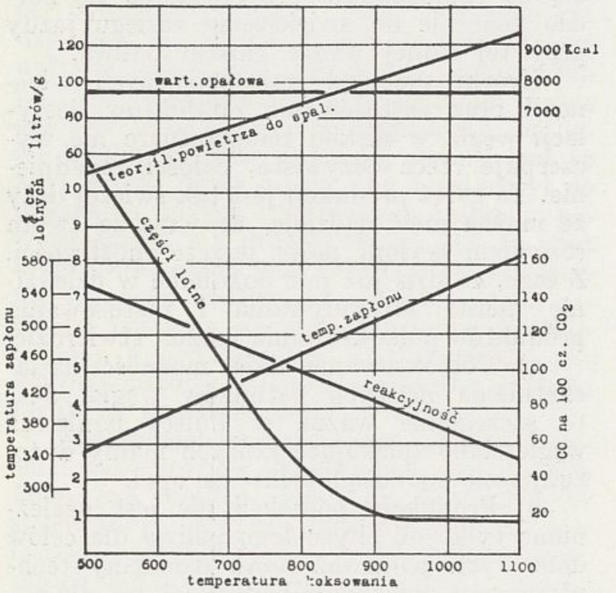
Zależnie od temperatury odgazowania półkoks zawiera 6 — 12% części lotnych. Wydajność jego, liczona na węgiel, jest przez to większa niż koksu. Dzięki temu, że w półkoksie pozostaje jeszcze duży procent składników lotnych, wydajność gazu jest o wiele mniejsza. Ma to duże znaczenie w zagłębiach węglowych, które (jak G. Śląsk) nie mają rozbudowanej sieci gazociągów umożliwiających racjonalne zużytkowanie nadmiaru gazu uzyskanego w koksowniach. Przy półkoksowaniu otrzymuje się więcej kaloryj w półkoksie i w smole, które w procesie koksowania uchodzą z gazami i bardzo często nie mogą być wykorzystane.

Własności fizyczne i chemiczne półkoksu zależą w dużym stopniu od natury węgla i temperatury odgazowania. Wykres 1[3]) przedstawia zmianę niektórych własności półkoksu i koksu otrzymanego z jednego rodzaju węgla. Widać, że palność i reakcyjność półkoksu jest znacznie większa niż koksu. Zastosowanie półkoksu do generatorów gazu wodnego jest korzystne ponieważ dzięki większej reakcyjności okresy gorące mogą być znacznie skrócone w sto-

[3]) H. Kurz i F. Schuster—*Koks ein Problem der Brennstoffveredlung*, Lipsk, 1938.

sunku do okresów zimnych. W koksie pozostaje około 2,5% wodoru zawartego w węglu, natomiast w półkoksie około 50%, wskazuje więc to na możność wzbogacenia w wodór gazu dla celów specjalnych.

Od niedawna zaczęto stosować półkoks w procesach topienia metali, w cynkowniach, w hutnictwie cyny i in. Wykonane ostatnio próby[4]) w zakładach Kruppa wykazały, że półkoks daje się zastosować z wielką korzyścią w procesie otrzymywania żelazokrzemu. Rozchód kwarcytu jest o 10% mniejszy niż przy użyciu koksu. Stwierdzono przy tym, że przy użyciu półkoksu można podwyższyć zawartość krzemu do 90%, gdy przy stosowaniu koksu osiągano najwyżej 77%. Również przy produkcji karbidu koks może być z korzyścią zastąpiony przez półkoks, odznacza się on bowiem bardziej niż koks trzema, najważniejszymi w tym procesie własnościami, a mianowicie dużą porowatością, reakcyjnością i złym przewodnictwem prądu elektrycznego.



Rycina 1.

Prace prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego wykazały możliwość zastosowania półkoksu, otrzymanego według własnej metody, do procesu wielkopiecowego[5]). Zastąpienie koksu półkoksem w tym procesie może mieć duże znaczenie z uwagi na wzbogacenie gazu wielkopiecowego z jednej strony, z drugiej zaś na obniżenie kosztów producji. Otrzymywanie bowiem półkoksu jest bardziej ekonomiczne, gdyż wymaga niższej temperatury, dzięki czemu zużywa się mniej ciepła na odgazowanie, a instalacja pracująca w niższej temperaturze wymaga mniej remontów i amortyzuje się szybciej.

Duże znaczenie ma półkoks jako dodatek do węgla przerabianego w koksowniach na koks metalurgiczny. W jednej z koksowni na G. Śląsku uzyskano na tej drodze bardzo znaczne polepszenie jakości koksu. Stosowanie mieszanin węgla z półkoksem pozwala nietylko na polepszenie wytrzymałości mechanicznej koksu, ale ma również duży wpływ na wielkość kawałków. Koks otrzymuje się mniej spękany, wydajność grubego sortymentu większą. Doświadczenia na wielkim piecu i kopulaku wykazały przewagę tak spreparowanego koksu nad normalnie otrzymywanym koksem górnośląskim. Jako koks metalurgiczny przedstawia on materiał dorównujący dobrym koksom zagranicznym. Może być stosowany w odlewnictwie do odlewów zarówno grubych jak i cienkich, precyzyjnych[6]).

Ze względu na szybki rozwój syntezy paliwa ciekłego z gazów zawierających CO i H_2 zwraca uwagę zagadnienie otrzymania gazu wodnego zawierającego duży procent H_2 w stosunku do CO. Według metody Fischer-Tropscha gaz do syntezy powinien zawierać CO i H_2 w stosunku 1 : 2. Gaz wodny z koksu zawiera te składniki w stosunku 1 : 1,25. Przeprowadzone w ubiegłym roku próby w zakładach *Ruhrbenzin A. G.* na generatorze typu *Humphreys-Glasgow-Demag* wykazały możność otrzymania gazu wodnego, w którym stosunek CO do H_2 wynosił od 1 : 1,45 do 1 : 1,65. Doświadczenia w *Hamburger Gaswerk Grasbrook* na generatorze systemu *Bamag* były jeszcze bardziej pomyślne. Z tego widać, że zastosowanie półkoksu do syntezy gazowej paliwa ciekłego jest opłacalne, zapewnia bowiem korzystniejszy skład chemiczny gazu oraz większą wydajność olejów, liczoną na węgiel wyjściowy.

Znane są również próby zastosowania półkoksu do generatorów pojazdów mechanicznych[7]). Dzięki znacznej reakcyjności półkoksu oraz jego dużej wartości opałowej uzyskuje się łatwiejszy rozruch i większy zasięg pojazdu.

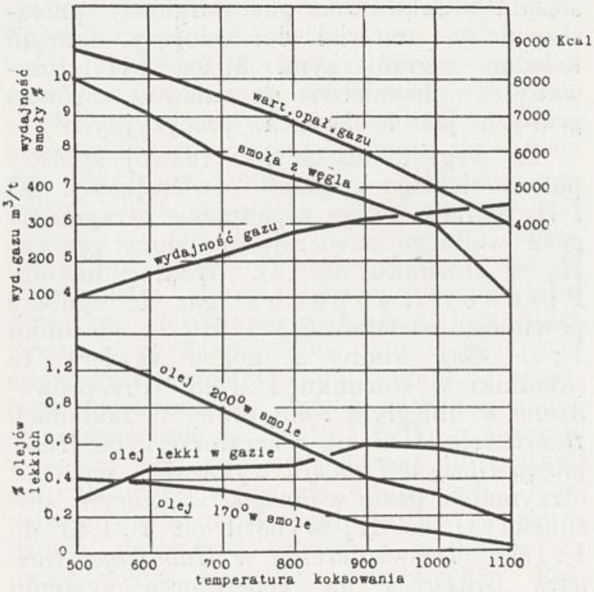
Prowadząc proces półkoksowania głównie z uwagi na produkty uboczne można stosować węgiel niespiekający, który daje półkoks w postaci miału. Miał półkoksowy oprócz wyżej wspomnianych zastosowań może być zużytkowany w postaci brykietów sporządzonych z węglem, jako środkiem wiążącym. Dodając około 30% miału wę-

[4]) D. W. Demann, Glückauf, **73**, 1101, (1937).
[5]) W. Świętosławski i S. Rosiński. Referat wygłoszony na IV Zjeździe Chemików w Wilnie, 1938.

[6]) Dr M. Chorąży. Przemysł chem. **22**, 227, (1938).
[7]) Dr R. Lessnig, Glückauf **73**, 1053 (1937).

glowego otrzymuje się brykiety o dużej wytrzymałości mechanicznej[8]).

Wydajność produktów ubocznych jak również ich skład chemiczny zależą w dużym stopniu od temperatury odgazowania. Proces półkoksowania, który prowadzi się w granicach 500 — 700° daje produkty różniące się znacznie od tych, jakie daje proces koksowania. Wykres 2[3]) ilustruje przebieg zmian w składzie chemicznym produktów ubocznych w zależności od temperatury odgazowania. Ilość smoły, uzyskanej przy półkoksowaniu jest około 2,5 razy większa niż przy koksowaniu w wysokich temperaturach. Zawartość olejów lekkich w smole zmniejsza się bardzo znacznie w miarę wzrostu temperatury odgazowania, ilość paku wzrasta. Wartość kaloryczna gazu spada



Rycina 2.

wskutek zmniejszenia się zawartości etanu i powiększenia zawartości wodoru. Znaczenie smoły z procesu półkoksowania (smoły pierwotnej) wzrosło od czasu gdy stwierdzono, że nie tylko może być ona użyta w stanie surowym, jako olej opałowy, lecz także jako surowiec dający duże ilości benzyny i olejów na drodze krakowania i uwodornienia. Przez krakowanie smoły pierwotnej otrzymuje się 25 — 30% benzyn. Działając wodorem pod średnim ciśnieniem udaje się zamienić smołę pierwotną na benzynę wysokiej jakości i oleje. Proces ten został zastosowany na wielką skalę w fabryce *Leuna* w Niemczech. Smoła pierwotna jest także cennym dodatkiem do pasty węglowej w fabrykach, gdzie węgiel poddaje się uwodornieniu metodą *Bergiusa*. Jeżeli dodać jeszcze, że smoła pierwotna jest również cennym surowcem dla przemysłu organicznego jasne jest, dlaczego jest ona artykułem, którego zapotrzebowanie w niektórych krajach wzrasta szybciej, niż produkcja. Ponieważ różni się ona znacznie od smoły koksowniczej, musi być przerabiana oddzielnie innymi metodami i dlatego racjonalne jej zużytkowanie możliwe będzie, gdy skala produkcji półkoksu będzie naprawdę duża.

Przeprowadzone dotąd za granicą a także i w Polsce próby zastosowania skomprywanego gazu świetlnego do poruszania samochodów zostały uwieńczone całkowitym sukcesem. Gaz otrzymywany przy półkoksowaniu odznacza się niemal dwa razy większą wartością opałową niż gaz świetlny, może więc być zastosowany z wielką korzyścią do samochodów przyczyniając się bardzo znacznie do zwiększenia zasięgu jazdy przy tej samej wadze zapasu paliwa.

Krótki przegląd najważniejszych własności oraz zastosowania produktów destylacji węgla w niskiej temperaturze nie wyczerpuje rzecz oczywista, całości zagadnienia. Ta gałąź produkcji jest tak świeżej daty że można mieć nadzieję, że wraz ze swym rozwojem wyłoni nowe jeszcze możliwości. Z tego, co dziś już jest dokonane w dziedzinie metod otrzymywania i zastosowania produktów półkoksowania można stwierdzić:

a) Półkoksowanie daje możność uszlachetnienia niższych gatunków węgla. Jest to szczególnie ważne w Polsce ponieważ węgle słabo spiekające których mamy dużo, zużywane są dotąd tylko na opał.

b) Produkcja półkoksu nie jest uzależniona tylko od zbytu tego paliwa dla celów domowych ponieważ nowe dziedziny techniczne zastosowania półkoksu, jak np. dla poprawy jakości koksu do procesów metalurgicznych, do produkcji karbidu oraz do generatorów przemysłowych i pojazdów mechanicznych zapewniają konsumpcję w dużej skali.

c) Cenne właściwości produktów ubocznych a przede wszystkim smoły pierwotnej, jej znaczna wydajność i przydatność do bezpośredniego spalania w motorach lub też do produkcji benzyny i olejów daje silne oparcie przemysłowemu rozwojowi półkoksowania.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Aussichten der Tieftemperaturverkokung von Steinkohlen.

Verfasser bringt eine Uebersicht der Vorteile und Verwendungsmöglichkeiten der Produkte der Verkokung von Steinkohlen auf Halbkoks und kommt zum Schluss dass:

a) die Möglichkeit der Veredlung auch nicht erstklassiger Kohlen für Polen von Wichtigkeit ist, wo die schwach backenden Kohlen hauptsächlich zur Heizung dienen.

b) die Produktion von Halbkoks nicht ausschliesslich auf die Verwendung zur Heizung angewiesen ist

c) die beachtenswerten Eigenschaften des Tieftemperaturteers den Prozess, bei entsprechend grossen Indiustriellen Einheiten, als sehr aussichtsreich erscheinen lassen.

[8]) W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży, Przemysł chem. 13, 465, (1929).

Z badań nad metodami oznaczania wodoodporności farb olejnych

Recherches sur les méthodes de determiner la résistance à l'humidité des teintures à l'huile

Dr Helena KAFLIŃSKA-CHMIELECKA

Instytut Techniczny Uzbrojenia — Dział Badań Chemicznych

Nadeszło 31 października 1938

Próba odporności powłoki farby na działanie wody jest próbą zasadniczą przy badaniu przydatności farb olejnych do celów konserwacyjnych. Sposoby przeprowadzania tej próby, polegające przeważnie na moczeniu w wodzie badanej powłoki farby na blasze żelaznej, nie odtwarzają rzeczywistego oddziaływania wilgoci na powłokę. W praktyce bowiem pierwsze znaki rozkładowego działania wody na powłokę występują po upływie kilkunastu miesięcy a nawet kilku lat, zaś w laboratoryjnym badaniu muszą one być uwidocznione w ciągu kilku, najdalej kilkunastu dni. Z jednej strony jest to zbyt krótki okres czasu, aby wystarczył do uzyskania dużych i wyraźnych zmian w powłoce farby, a z drugiej strony jest to zbyt długi okres czasu jeśli chodzi o przyśpieszenie wyników analizy. W związku z tym zachodzi potrzeba opracowania innej, krótkotrwałej a jednocześnie wystarczająco dokładnej metody badania odporności powłoki farby na działanie wody.

Najbardziej rozpowszechniona wśród polskich laboratoriów chemicznych, badających farby, jest metoda „moczenia w wodzie destylowanej", prawdopodobnie oparta na metodzie, znajdującej się w niemieckich przepisach badawczych[1]) o następującym brzmieniu:

„Celem przeprowadzenia próby odporności farby na działanie wody należy pomalować dobrze oczyszczoną płytkę szklaną i blaszkę żelazną, uprzednio odrdzewioną przez piaskowanie lub za pomocą szczotki stalowej, a następnie zeszmerglowaną papierem szmerglowym (farbę, przeznaczoną do malowania drewna, należy malować na gładko zheblowanym drewnie odpowiedniego gatunku, pamiętając o starannym zamalowaniu krawędzi). O ile farba podczas malowania rozlewa się słabo, to po upływie 24 godzinnego schnięcia pomalować ją drugi raz na tej samej płytce, w przeciwnym razie wystarczy jednokrotne malowanie. Po upływie 48 godzin od ostatniego malowania badaną powłokę wraz z płytką lub blaszką włożyć do naczynia z wodą w ten sposób, aby powłoka była pokryta wodą na połowie swej powierzchni. Woda może być wodociągowa, lecz uprzednio powinna być uwolniona od węglanu wapnia przez gotowanie. Moczoną powłokę należy codziennie obserwować, czy nie bieleje, mięknie lub też zmienia się w inny sposób. Wskazane jest w ten sam sposób przeprowadzać drugą próbę tak, aby co drugi dzień można było wyjąć powłokę z wody, wysuszyć na powietrzu i ocenić ewentualne cofanie się zmian występujących pod wpływem wody, jak bielenie, mięknienie itp".

Badanie materiałów malarskich,[2]) dostarczanych dla Polskich Kolei Państwowych, pod względem trwałości wobec wody odbywa się również „metodą moczenia w wodzie destylowanej". Blaszka z badaną powłoką moczona bywa przeciętnie 3 dni, następnie suszona 20 godzin; dopiero wtedy ocenia się zmiany, powstałe na blaszce z badaną powłoką farby. Dla zorientowania się w każdodniowym postępie zmian przepisy kolejowe zalecają zanurzanie blaszki z powłoką najpierw do 1/4 części jej powierzchni i następne podnoszenie powłoki tak, aby w drugim dniu pokryta ona była wodą do połowy swej powierzchni, a trzeciego dnia do 1/4 części. Po upływie 3 dni blaszkę z powłoką badanej farby należy wyjąć, wysuszyć i zbadać jej wygląd przez porównanie z wyglądem niemoczonej blaszki z powłoką.

Polskie Normy Wojskowe[3]) również stosują metodę moczenia powłoki farby na blaszce żelaznej podobnie jak warunki techniczne kolejowe, tylko czas moczenia w wodzie destylowanej przepisują dłuższy, mianowicie 4 do 5 dni. Farby do sprzętu okrętowego według powyższych norm należy badać przez moczenie w wodzie morskiej. Próbę moczenia można przeprowadzić po upływie 3 dni od ostatniego malowania. Badanie wodoodporności farby na podstawie norm wojskowych zabiera więc około 9 dni czasu.

Wyniki prób, uzyskanych na podstawie omawianej metody moczenia powłoki farby polegają na opisie zmian, zaobserwowanych przez badającego. Wyniki te są w dużym stopniu zależne od jego subjektywnego sądu

[1]) *Einheitsverfahren für die einfache Prüfung von Farben und Lacken.* RAL-Blatt Nr 840 A 2 (1928) punkty A-g.

[2]) *Warunki techniczne dostawy farb olejnych, emalii, lakierów i innych materiałów malarskich, używanych przez Polskie Koleje Państwowe* (1935) str. 37.

[3]) *Farby olejne i lakierowe. Metody badań.* Inż. (PNW) chem-l (1935).

oraz fachowego doświadczenia. W związku z tym oddawna poszukiwano metody dającej wyniki liczbowe, uniezależnionej od subjektywnej opinii badającego. Ostatnimi czasy wraz z postępem w dziedzinie materiałów zastępczych do wyrobu lakierów i farb olejnych, tak zwanych sztucznych żywic, zaczynają się również bardziej rozwijać metody badawcze produktów wyrabianych na tych surowcach. W literaturze fachowej, zwłaszcza amerykańskiej ukazują się często artykuły, dotyczące metod badania odporności farb i lakierów na działanie wody, poparte licznym i bogatym materiałem doświadczalnym. Poniżej podaję krótkie opisy niektórych, bardziej charakterystycznych metod, stosowanych za granicą.

F. L. Browne[4]) opisuje metodę polegającą na ilościowym oznaczaniu wzrostu ciężaru deszczułek drewnianych, chronionych farbami, w porównaniu do kontrolowanego wzrostu ciężaru deszczułek niechronionych, pod wpływem 7 dniowego działania powietrza o 97%-ej wilgotności względnej. Autor zwraca uwagę na to, aby drewno użyte do prób, było ogrzane do 27° oraz posiadało 60% wilgotności względnej. F. L. Browne w pracach swych interesował się głównie sprawą konserwacji drewna i nie wgłębiał się w metodyczne szczegóły prób. Przeprowadził on duże ilości prób porównawczych dla różnych farb i lakierów. Robert J. Wray i A. R. Van Vorst[5]) przeprowadzili również wiele porównawczych badań nad wodoodpornością farb jeszcze dwiema innymi metodami, powtarzając przy tym część prac Browne'a. Stosowali oni w swych pracach trzy metody, a mianowicie:

Metodę nasiąkliwości deszczułek drewnianych chronionych powłoką badanej farby według F. L. Browne'a.

Metodę przepuszczalności deszczułek drewnianych chronionych powłoką badanej farby według Wray'a i Vorsta.

Metodę przepuszczalności błony badanej farby czyli powłoki bez podkładu według Gardnera[6]).

Metoda mierzenia przepuszczalności powłoki na drewnie, opracowana przez R. J. Wraya i A. R. Van Vorsta, różni się tym od metody F. L. Browne'a, że w jej warunkach wilgoć przechodzi poprzez krążek drewniany, chroniony farbą i zostaje pochłonięta przez substancję osuszającą, znajdującą się w słoiku. Słoik ten zamknięty jest właśnie krążkiem z powłoką badanej farby. Przepuszczalność powłoki na drewnie sprawdzana jest na drodze ważenia przed i po wstawieniu słoika z krążkiem do atmosfery o temperaturze 27°, posiadającej 95% wilgotności względnej. Jednocześnie przeprowadzana jest próba porównawcza ze słoikiem zamkniętym takim samym krążkiem niechronionym powłoką. Uszczelnienie krążka, będącego naturalnym zamknięciem słoika z materiałem higroskopijnym było przeprowadzone przy pomocy masy uszczelniającej woskowej w ten sposób, aby droga przechodzenia wilgoci prowadziła tylko poprzez powłokę i drewno.

Trzecią metodę przepuszczalności samej powłoki bez żadnego podkładu R. J. Wray i A. R. Van Vorst oparli na wspomnianej metodzie Gardnera, wprowadzając do niej pewne małe zmiany. Według tej zmodyfikowanej metody Gardnera należy postępować następująco: Błonę farby przygotować przez malowanie za pomocą obrotowego przyrządu Gardnera[7]) na gładkich blaszkach cynowych amalgamowanych. Po wyschnięciu farby na tych blaszkach wyciąć krążki w powłoce o średnicy 10,5 cm. Krążki zdjąć i nałożyć na płytki Petriego, częściowo wypełnione aktywnym tlenkiem glinu, służącym do pochłaniania wilgoci, umocowując je przy pomocy woskowej masy uszczelniającej. Po dokładnym uszczelnieniu płytki z krążkami błony zważyć i wstawić do pomieszczenia o temperaturze 27° oraz stałej automatycznie utrzymywanej wilgotności względnej, wynoszącej 95%. Co 48 godzin płytki ważyć i na podstawie przyrostu ich ciężaru obliczać stopień przepuszczalności badanej błony farby. Stopień ten wyrażać w mg wody przepuszczonej przez błonę o powierzchni 1 cm² w ciągu 1 godziny.

Metoda mierzenia przepuszczalności wilgoci przez błonę farby stosowana jest także w Niemczech. Ostatnio E. Rossmann[8]) podaje, że do badania przydatności farb pod względem ich wodoodporności najbardziej nadaje się właśnie metoda przepuszczalności błony. Rossmann podaje swoje wyniki w gramach wody przepuszczonej przez 1 cm² powierzchni błony.

Wszyscy ci badacze dążą do uzyskania ścisłych liczbowych wyników, biorąc za podstawę charakter błony farby, jako pęczniejącej pod wpływem wilgoci i oddającej wilgoć pod wpływem osuszenia. Błona farby poddana bezpośredniemu działaniu wody lub wilgotnej atmosfery chłonie wodę, ulegając takim zmianom, jak mięknienie, wzrost ela-

---

[4]) F. L. Browne. *Effectivness of Paints in Retarding Moisture Absorption by Wood.* Forest Products Laboratory, Madison, Wis. Ind. Eng. Chem. 1933, str. 835.

[5]) Robert J. Wray i A. R. Van Vorst. *Permeability of Paint Films to Moisture.* Aluminium Research Laboratories, New Kensington, Pa. Ind. Eng. Chem. **25**. 842 (1933).

[6]) H. A. Gardner. *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors* (1933), str. 1009.

[7]) H. A. Gardner. l. c. str. 167.

[8]) Dr. E. Rossmann I. G. *Vereinfachte Prüfmethoden für Anstrichfilm.* Z. angew. Chem. **50**. 855 (1937).

styczności, zmniejszenie trwałości na zerwanie, zwiększenie objętości itp. Są to objawy bardzo zbliżone do objawów substancyj o charakterze koloidowym; błona farby posiada cechy koloidu, zdolnego oddawać wodę zaabsorbowaną i powracać do stanu jaki miała przed pobraniem wody. Na tych przemianach polega przepuszczalność błony wobec wilgoci, którą wykorzystano w powyższej metodzie.

Poza opisanymi pracami zasługują jeszcze na krótkie chociaż omówienie prace E. K. O Schmidta i H. Wolffa. Pierwszy z nich[9]) zbadał kilkadziesiąt sposobów ochrony drewna dla niemieckiego sprzętu lotniczego, poświęcając najwięcej miejsca odporności powłok wobec działania wody. Schmidt oznaczał liczbę pęcznienia powłok po uprzednim działaniu na nie wilgotnego powietrza w ciągu 1, 2 i 3 dni. Powłoki pochłaniające więcej niż 3,3 g wody na 1 m^2 powierzchni po 24 godz. działania wilgoci autor oznaczał jako nieprzydatne do celów lotnictwa (po 48 godz. 4,6 g, a po 72 godz. 6,0 g). Liczby te dotyczą zarówno powłok moczonych jak i nawilżanych powietrzem nasyconym parą wodną. Schmidt badał powłoki farb i lakierów, nakładanych na drewno brzozowe, nie czyniąc żadnych specjalnych metodycznych zastrzeżeń poza odpowiednim dobieraniem deszczułek drewnianych. Jakkolwiek Schmidt normy swoje podaje na podstawie licznych oznaczeń różnych prób, nasuwają one pewne wątpliwości pod względem ujęcia metody badania.

Znany badacz farb i lakierów, prof. H. Wolff[10]) oznaczał liczbę pęcznienia powłok na drodze moczenia ich w wodzie i doszedł do przekonania, że liczba pęcznienia nie posiada ważniejszego znaczenia dla oceny wodoodporności farb. Twierdzi on, że pewne filmy odporne na wodę mogą pochłonąć dużo wody, a potem oddać ją, nie ulegając przy tym wielkim zmianom; natomiast inne filmy nieodporne na wodę, wykazując niską liczbę pęcznienia, po oddaniu wody, ulegają dużym zmianom. Na tej podstawie Wolff podaje w wątpliwość wartość metody oznaczania liczby pęcznienia dla charakterystyki wodoodporności powłok zwłaszcza w odniesieniu do farb. Zarzuty prof. H. Wolffa są najprawdopodobniej całkowicie uzasadnione, gdyż metoda oznaczania liczby pęcznienia nie przyjęła się i prac na ten temat obecnie prawie się nie spotyka. Znacznie więcej rozpowszechniona jest metoda oznaczania liczby przepuszczania wilgoci przez błonę. Kittelberger[11]) w swej niedawnej pracy opartej na oznaczeniu przepuszczalności powłok dochodzi do wniosku, że przepuszczalność ta nie powinna być jedynym kryterium dla dla oceny zdolności konserwacyjnych badanych farb. Pomimo tego zastrzeżenia autor skutecznie z metody tej korzystał, przeprowadzając z jej pomocą wiele interesujących badań nad farbami.

Jak widzimy poglądy na metody badania są rozmaite, a nawet sprzeczne. Z drugiej strony materiał doświadczalny, zwłaszcza zebrany przez amerykańskich fachowców jest tak duży, że niepodobna, aby był całkowicie błędnie tłumaczony. Należy więc poświęcić więcej uwagi metodzie przepuszczalności błony, którą większość specjalistów poleca.

W pracy niniejszej chodzi o uproszczenie tej metody, przystosowanie jej do zwykłych badań farb, a przede wszystkim o wypróbowanie jej na farbach krajowego wyrobu, będących na poziomie współczesnych wymagań odbiorczych.

Badania niżej opisane miały na celu zmodyfikowanie niektórych szczegółów metody Gardnera oraz przeprowadzenie prób oznaczania stopnia przepuszczalności wilgoci powłok kilku typów farb olejnych na podstawie zmodyfikowanej metody. Do prób badawczych zostały użyte następujące farby wyrobu firm: *W. Karpiński* i *W. Leppert* oraz *Nobiles*:

1. Farba olejna, połyskowa,
2. Farba olejno-lakierowa, matowa,
3. Farba olejno-lakierowa, półmatowa, zwana *parkolakiem* w dwóch gatunkach:
   3 a piecowym i
   3 b powietrznym.
4. Farba olejna na minii ołowianej, gruntowa, zwana *rapidolem*.
5. Farba olejno-lakierowa, szara, wodoodporna zwana *merolem*.

Wymienione farby malowano sposobem natryskowym z wyjątkiem farby olejnej na minii ołowianej, stosując dyszę pistoletu natryskowego o średnicy 2 mm i nadciśnienie około 3 atm. Suszenie powłok farb odbywało się w temperaturach, wahających się w granicach $15^0 - 25^0$, oraz przy wilgotności względnej powietrza, wynoszącej 67%—77%. Czas suszenia wynosił 2 dni, licząc od chwili ukończenia drugiego natrysku. Wszystkie farby nakładano dwukrotnie. Grubość badanych powłok wahała się od 0,05 mm do 0,085 mm. Niezależnie od mikrometrycznego pomiaru ustalano grubość powłok przez waże-

[9]) E. K. O. Schmidt. *Untersuchung von 58 Anstrichsystemen für den Schutz von Holz im Flugzeugbau*. Korrosion u. Metallschutz, 11. 1. (1935).

[10]) Prof. dr. H. Wolff. *Vergleichende Untersuchungen von Trockenstoffen*. Fachausschuss für Anstrichtechnik, 1931. z. 12.

[11]) W. W. Kittelberger. *Relation of permeability to moisture and durability of paint systems*. Ind. Eng. Chem. **30**. 328 (1938).

nie i przeliczanie ciężaru w stosunku do 1 cm^2 powierzchni. Przeprowadzano zawsze 4 równoległe oznaczenia, biorąc następnie ich średnie arytmetyczne. Ilości wody przepuszczone przez błonę farby o powierzchni 1 cm^2 oznaczano jako liczbę przepuszczalności.

Metoda mierzenia przepuszczalności błony farby, jak wspomniano wyżej, oddawna została wprowadzona przez H. A. Gardnera i stosowana jest obecnie coraz szerzej. Metoda ta polega na oznaczaniu strat lub przyrostów ciężaru słoika o pojemności około 114 cm^3, zawierającego wodę lub chlorek wapnia i zamkniętego specjalną pokrywką. Pokrywka ta posiada pośrodku wycięcie kształtu koła o średnicy 3 cm, które pozwala na umocowanie błony badanej farby za pomocą odpowiednich zacisków. Brzegi błony uszczelnia się następnie tak dokładnie, aby przenikanie wilgoci zachodziło wyłącznie przez błonę farby. Słoik z badaną błoną, dokładnie zważony, wstawia się do innego większego słoika o pojemności około 500 cm^3 szczelnie zamkniętego lub też do eksykatora, do którego uprzednio wlano kwasu siarkowego lub wody. Co 24 godziny sprawdza się straty lub przyrosty ciężaru słoika i podaje wyniki w gramach wody oddanej lub pobranej za pośrednictwem błony farby przez substancję, znajdującą się wewnątrz słoika.

Metoda mierzenia przepuszczalności stosowana jest również w Niemczech, pisze o niej Rossmann, jak podano wyżej, i wspomina przy tym o puszkach wzorcowych o średnicy 8 cm.

Celem naszym było zastosowanie możliwie jak najprostszych przyrządów takich, które byłyby w posiadaniu prawie każdej pracowni chemicznej. W związku z tym wstępne prace poświęcono próbom nakładania i umocowywania błony oraz poszukiwaniom odpowiedniego do tego celu naczynia. Z góry założono, że naczynie to powinno być tak lekkie, aby przyrosty i straty ciężarów mogły być sprawdzane na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0005 g, a jednocześnie tego rodzaju, aby średnica błony, będącej naturalnym zamknięciem naczynia, była odpowiednio duża, i dawała liczbowe wyniki jak największe. Do tego celu wybrano naczyńko wagowe o wysokości 30 mm i średnicy 50 mm, bez pokrywki. Następnie przystąpiono do wyszukania odpowiedniego materiału do uszczelniania lub do obciśnięcia błony farby na naczyńku wagowym. Przy tym okazało się, że błony farb półmatowej i matowej są tak delikatne, że do ich uszczelniania muszą być użyte lekkie, jak najmniej kaleczące błonę farby, materiały. Wybrano parafinę i zastosowano ją jednocześnie jako substancję uszczelniającą oraz jako materiał przytrzymujący błonę na naczyńku. Dla sprawdzenia zbadano przed wykonywaniem pomiarów zdolność pochłaniania wilgoci przez parafinę. Okazało się, że ilość parafiny, potrzebna do umocowania i uszczelnienia błony, pochłania wody w ciągu 1 doby—0,0005 g, 2 dni—0,0019 g i po upływie 6 dni nawilżania—0,0015 g. Liczby te znajdowały się w granicach błędów pomiarów, a zatem mogły być pominięte przy obliczeniach przepuszczalności błon.

Sposób uszczelniania polegał na tym, że parafinę roztapiano i ogrzewano do temperatury ok. 80°, potem zwilżano nią kawałek waty, nawinięty na drewniany kołeczek, i po wyciśnięciu nadmiaru płynnej parafiny z waty nacierano nią błonę w pobliżu krawędzi, lekko przyciskając ją do naczyńka tak, aby błona ugięła się i przylgnęła szczelnie do ścianek naczyńka.

Czynność ta wymaga dość dużej ostrożności i wprawy, błona bowiem zwłaszcza błona farby matowej jest bardzo krucha i łatwo łamie się przy zginaniu i naciskaniu. Średnica błony musi być nieco większa niż średnica naczyńka o tyle, aby błona mogła przykryć cały otwór naczyńka i wystarczyć na zawinięcie na zewnątrz ścianek naczyńka (około 5 mm), co łącznie z parafiną tworzy umocowanie całej błony.

Poza tymi przygotowawczymi próbami pozostała jeszcze sprawa przygotowania błon. Literatura podaje kilka sposobów wytwarzania błon z farb i lakierów, z których stosowałam dwa opisane w podręczniku Seeligmanna[12]). Pierwszy polega na pomalowaniu amalgamowanej blachy cynowanej i zdjęciu błony po wyschnięciu przez zwykłe odciągnięcie, drugi na stosowaniu folii żelatynowej jako podkładu pod powłokę farby. Metoda amalgamowanej blaszki cynowanej jest sucha i bardzo łatwa do przeprowadzenia, jednak ma tę wadę, że rtęć wbija się podczas natrysku w powłokę farby i trudno ją stamtąd usunąć. Zaś metoda folii żelatynowej jest bezpieczniejsza dla zdrowia, natomiast przygotowanie samej folii żelatynowej sprawia pewien kłopot, gdyż gładkiej folii nie można nabyć w handlu. Sposób przygotowania folii żelatynowej jest właściwie bardzo prosty i polega na powolnym rozpuszczeniu zwykłej żelatyny jadalnej czerwonej w wodzie i po sklarowaniu się roztworu wylania go na blachę. W ciągu 3—4 dni żelatyna krzepnie i wysycha tak, że gotowa jest do użytku. Tak przygotowane błony zważone z dokładnością do 0,0005 g, po zmierzeniu ich średnic w milimetrach, nakładano i uszczelniano na naczyńkach, zawierających po 20 cm^3 wody destylowanej

---

[12]) Seeligmann. *Handbuch der Lack- und Firnisindustrie* (1930) str. 893.

lub po 10 g chlorku wapnia. Załączona fotografia przedstawia oba rodzaje naczyniek, przygotowanych do prób. Następnie naczyńka ważono i wstawiano do eksykatorów mianowicie, naczyńka z wodą do eksykatorów z chlorkiem wapnia w atmosferę osuszającą (prawie 0% wilgotności względnej), a naczyńka z chlorkiem wapnia do eksykatorów z wodą (prawie 100% wilgotności względnej).



Rycina 1.

Wyniki obliczano w mg przepuszczonej wody przez 1 cm² powierzchni błony, w ciągu 1, 3 i 6 dni trwania próby. Wyniki te nazwano liczbami przepuszczalności. Obliczanie liczb przepuszczalności dla trzech okresów czasu miało na celu sprawdzenie dokładności metody w stosunku do długości czasu każdego z tych okresów.

TABLICA 1.

Nawilżanie błony od strony wewnętrznej.

Rodzaj farby (Nr*)	Ciężar błony mg/cm²	Liczba przepuszczalności po		
		1 dniu	3 dniach	6 dniach
1	12,5	1,91	5,41	11,21
	16,7	2,07	5,71	11,44
	16,3	1,95	5,45	11,10
	17,8	1,93	5,40	10,85
2	11,2	1,85	4,50	9,21
	12,7	1,53	3,97	8,33
	12,6	2,82	4,61	9,53
	11,8	1,97	4,80	9,82
3a	9,7	0,61	1,69	3,05
	9,5	0,53	1,52	2,76
	9,8	0,45	1,25	2,22
	9,4	0,47	1,30	2,35

*) Patrz strona 397.

Tablica 1 podaje pierwszą serię liczb przepuszczalności błon, nałożonych na naczyńka z wodą, tak, aby wewnętrzna strona błony, będąca podczas schnięcia w zetknięciu z blachą była bezpośrednio narażona na działanie pary wodnej. Zaznaczyć jeszcze należy, że wszystkie badane błony uzyskano przez dwukrotny natrysk farb i suszono w ciągu dwu dni.

Dla łatwiejszej orientacji podano ciężary badanych błon o powierzchni 1 cm² dla każdego oznaczenia oddzielnie. Ciężary te wahają się niekiedy w szerokich granicach dla jednej i tej samej farby, jak np. dla farby nr 1 od 12,5 mg do 17,8 mg. Przyczyny tego należy szukać nie tylko w trudnościach uzyskania idealnie równej powłoki farby, lecz także w samych własnościach farby np. zdolność rozlewania się lub tp. Ciężary 1 cm² błon dla farby oznaczonej nr 3 a mimo tego samego sposobu wytwarzania błony są już znacznie więcej równomierne. Dla porównania poszczególnych oznaczeń farb zestawiono ich średnie i podano w tablicy 2.

TABLICA 2.

Nawilżanie błony od strony wewnętrznej.

Rodzaj farby Nr	Średnia ciężarów błon mg/cm²	Czas trwania próby dni	Średnia liczb przepuszczalności	Procentowe odchylenia wyników krańcowych od średniej	
1	15,8	1	1,96	— 2%	+ 6%
		3	5,49	— 2%	+ 4%
		6	11,15	— 3%	+ 3%
2	12,1	1	1,79	— 14%	+ 10%
		3	4,47	— 11%	+ 7%
		6	9,22	— 10%	+ 6%
3a	9,6	1	0,51	— 12%	+ 20%
		3	1,44	— 13%	+ 17%
		5	2,59	— 14%	+ 18%

Można tu zauważyć, że średnie ciężarów 1 cm² błon są różne dla trzech badanych farb. Okazuje się, że najcieńszą powłokę daje farba nr 3 a, a najgrubszą farba nr 1. Wodoodporność tych farb wydaje się być odwrotną, gdyż liczby przepuszczalności farby nr 3 a są znacznie niższe niż farby nr 1. Farba nr 2 posiada liczby przepuszczalności trochę niższe niż farba nr 1, lecz dużo większe od liczb farby nr 3 a. Odchylenia wyników krańcowych od średniej w górę lub w dół wynoszą dla farby nr 1 kilka odsetek a dla dwu pozostałych farb kilkanaście odsetek.

Z kolei przystąpiono do oznaczeń przy nawilżaniu błony od strony zewnętrznej. Błona w tym wypadku posiadała położenie takie, jakie ma powłoka farby w praktyce. W naczyńku znajdował się chlorek wapnia osuszający błonę, która była jednocześnie nawilżana wilgocią panującą w eksykatorze z wodą. Wyniki tej serii oznaczeń podaje tablica 3.

Rozpatrując wyniki tablicy 3 można stwierdzić, że są one bardziej równomierne dla czterech równoległych próbek każdej farby niż to było podczas nawilżania błony od strony wewnętrznej. Celem ułatwienia po-

TABLICA 3.

Nawilżanie błony od strony wewnętrznej.

Rodzaj farby Nr	Ciężar błony mg/cm²	Liczba przepuszczalności po		
		1 dniu	3 dniach	6 dniach
1	14,3	1,73	4,60	9,74
	16,2	1,74	4,37	9,06
	16,1	1,62	4,14	8,69
	17,8	1,75	4,48	9,26
2	12,1	1,05	2,38	4,74
	12,9	1,02	2,30	4,67
	12,6	1,07	2,38	4,75
	12,2	0,99	2,30	4,55
3b	9,6	0,76	2,30	—
	10,2	0,89	2,69	—
	10,1	0,89	2,73	—
	10,5	0,73	2,20	—
3a	8,9	0,55	1,38	2,44
	7,7	0,64	1,52	—
	10,1	0,65	1,54	2,77
	9,0	0,66	1,65	2,90

równania danych tych farb, średnie obliczone na podstawie wyników tablicy 3 podano w tablicy 4.

TABLICA 4.

Rodzaj farby Nr	Średnia ciężarów błon w mg/cm²	Czas trwania próby dni	Średnia liczb przepuszczalności	Procentowe odchylenia wyników krańcowych od średniej	
1	16,1	1	1,71	— 5%	+ 2%
		3	4,40	— 6%	+ 4%
		6	9,19	— 5%	+ 6%
2	12,4	1	1,03	— 4%	+ 4%
		3	2,34	— 2%	+ 2%
		6	4,68	— 3%	+ 1%
3b	10,1	1	0,82	— 11%	+ 8%
		3	2,48	— 11%	+ 10%
		6	—	—	—
3a	8,9	1	0,62	— 11%	+ 6%
		3	1,52	— 9%	+ 8%
		6	2,70	— 10%	+ 7%

Wyniki w tablicy 4 wykazują wyraźne i duże zróżnicowanie dla średnich liczb przepuszczalności czterech badanych farb, mianowicie dla farby nr 1 liczba przepuszczalności wynosi 1,7 po 1-dniowym nawilżaniu, dla farby nr 2—1,03 po tym samym czasie, dla farby nr 3 b—0,8, a dla farby nr 3 a—0,6. Dane te w porównaniu z odpowiadającymi im danymi w tablicy 2 okazują się mniejsze, zwłaszcza dla pierwszych dwóch farb. Nasuwa się przypuszczenie, że stopień wyschnięcia błony znacznie wpływa na jej wodoodporność, a zatem i na zmniejszenie jej liczby przepuszczalności. Zgodnie z tym parkolak piecowy wykazuje niższą liczbę przepuszczalności niż parkolak powietrzny, gdyż pierwsza z tych farb jest lepiej wysuszona (temp. suszenia 150⁰—170⁰) niż druga (temp. suszenia 15⁰—25⁰). Dla farby w gatunku piecowym liczba przepuszczalności nie zmienia się w zależności od tego, która strona błony jest poddawana działaniu pary wodnej, gdyż stopień wyschnięcia wobec wysokiej temperatury suszenia jest prawie jednakowy dla obu stron: zewnętrznej i wewnętrznej. W związku ze stwierdzeniem zależności jaka istnieje między liczbą przepuszczalności błony, a stopniem jej wysuszenia, przeprowadzono dodatkowo następujące doświadczenie. Przygotowano 4 naczyńka z chlorkiem wapnia i 4 naczyńka z wodą i przykryto je błonami farby (parkolak powietrzny) w ten sposób, że pierwsze z nich posiadały błonę w jej naturalnym położeniu, a drugie miały błonę odwróconą. Chodziło o to, aby w jednym i drugim wypadku strona błony lepiej wysuszona (zewnętrzna) podlegała nawilżaniu. Doświadczenie prowadzono 3 dni. Wszystkie błony były z jednej farby, jednakowo malowane i suszone. Wyniki podaje tablica 5.

TABLICA 5.

Rodzaj próby Nr	Ciężary powłok mg/cm²	Średnia mg/cm²	Liczba przepuszczalności	Średnia liczb przepuszczalności
1	9,6	10,1	2,30	2,48
	10,2		2,69	
	10,1		2,73	
	10,5		2,20	
2	9,3	9,1	2,52	2,56
	9,3		2,36	
	8,9		2,55	
	8,9		2,83	

Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że liczba przepuszczalności, otrzymana sposobem przepuszczania przez błonę wilgoci z wody, znajdującej się w naczyńku wagowym, lub też wilgoci z wody, zawartej w eksykatorze, pozostaje prawie bez zmiany, o ile zachowany zostanie warunek, żeby wilgoć była w zetknięciu z tą stroną błony, która jest lepiej wysuszona czyli stroną zewnętrzną. Poza tym należy zwrócić uwagę na fakt, że w naczyńku z wodą, przykrytym błoną farby, prawdopodobnie istnieje atmosfera nasycona parą wodną podobnie jak w eksykatorze z wodą zamkniętym doszlifowaną pokrywą szklaną.

W powyższych doświadczeniach zauważono, że ciężar względnie grubość błony wywiera pewien określony wpływ na wynik ostateczny. Można było przypuszczać, że ta sama farba nałożona jedno-, dwu- lub trzykrotnie będzie tworzyła błony o różnych liczbach przepuszczalności, które będą tym niższe im warstwa farby będzie grubsza.

W celu potwierdzenia tego przypuszczenia wykonano kilkanaście oznaczeń liczby przepuszczalności dla błon farby nr 1, biorąc błony po jedno, dwu i trzykrotnym natrysku. Tablica 6 podaje zestawienie wyników:

TABLICA 6.

Ilość warstw	Ciężary błon w mg/cm²	Nawilżanie błony od zewnętrznej strony		
		liczba przepuszczalności po		
		1 dniu	3 dniach	6 dniach
Jedna	4,5	1,85	3,94	8,33
	4,5	1,92	4,10	8.69
	4,6	1,93	4,15	8,75
	4,1	1,69	4,36	9,19
Dwie	14,1	1,73	4,60	9,74
	16,2	1,74	4,37	9,06
	16,1	1,62	4,14	8,69
	17,8	1,75	4,42	9,26
Trzy	15,2	0,94	2,71	5,27
	17,0	0,99	2,80	5,41
	16,4	0,97	2,78	5,29
	16,0	0,94	2,70	5,34

Zgodnie z przypuszczeniem najniższą liczbę przepuszczalności wykazuje warstwa farby, nakładana trzykrotnie. Różnica przepuszczalności błon jedno- i dwu-warstwowych jest wbrew oczekiwaniu mała mimo znacznej różnicy ciężarów błon. Tego rodzaju zróżnicowanie wskazywałoby na to, że nie tyle grubość powłoki farby wywiera wpływ na wysokość liczby przepuszczalności ile raczej jakość wyschnięcia danej błony w głąb. Schnięcie każdej powłoki farby odbywa się w ten sposób, że zewnętrzne jej warstwy, stykające się z powietrzem najłatwiej ulegają przemianom fizycznym i chemicznym; głębsze zaś warstwy, do których dostęp powietrza jest trudniejszy ulegają wolniej tym przemianom. Na skutek tego najbardziej wyschnięta będzie zewnętrzna warstwa powłoki, następne zaś warstwy w miarę postępowania w głąb, będą posiadały mniejszy stopień wyschnięcia, mimo tego, że praktycznie cała powłoka będzie sucha. Jeśli na jedno-warstwową powłokę nałożona zostanie taka sama druga, to powstaje druga z kolei powłoka o stopniowym wyschnięciu w głąb podobnym do pierwszej. Uzyskana w ten sposób dwuwarstwowa powłoka posiadać będzie strukturę taką, że zewnętrzna jej warstwa będzie miała najwyższy stopień wyschnięcia, który w miarę posuwania się w głąb będzie malał, aż do chwili napotkania wierzchniej warstwy pierwszej powłoki wyschniętej w stopniu najwyższym, po czym przy dalszym posuwaniu się w głąb aż do podkładu, sytuacja będzie się powtarzała. W ten sposób można przyjąć, że dwukrotna powłoka farby będzie posiadała dwie warstewki o najwyższym stopniu wyschnięcia, zewnętrzną i środkową, które są najmniej przepuszczalne dla pary wodnej. Podobnie w przypadku trójwarstwowej błony najmniej przepuszczalnych warstewek będzie trzy. Jeśli założyć, że opór wobec przepuszczania wilgoci omawianych warstewek rośnie nie w stosunku prostym, lecz jeszcze szybciej, to zrozumiałe jest tak duże obniżenie liczby przepuszczalności dla błony trójwarstwowej.

Na podstawie danych, zebranych w sześciu powyższych tablicach, można stwierdzić, że metoda badania wodoodporności powłok farb, polegająca na oznaczeniu liczby przepuszczalności daje wyniki liczbowe równomierne z wystarczającą dokładnością dla analizy technicznej. Czas potrzebny do zbadania odporności farby na działanie wody metodą moczenia wynosi obecnie prawie dwa tygodnie a w przypadku farb wodoodpornych, specjalnych, blisko miesiąc. Metoda przepuszczania wilgoci przez błonę farby wymaga natomiast 3 do 4 dni tj. około 25% czasu, potrzebnego na stwierdzenie wodoodporności farby metodą dotychczas stosowaną. Metoda przepuszczania wilgoci może być stosowana zwłaszcza tam gdzie istnieją wątpliwości co do wyników uzyskanych zmian podczas moczenia powłoki farby na blaszce żelaznej tam, gdzie zachodzi konieczność przyśpieszonego badania.

Dla ostatecznego upewnienia się o słuszności powyższych wniosków wykonano jeszcze kilka prób dla farby olejnej na minii ołowianej, używanej powszechnie do gruntowania żalaznych i stalowych konstrukcyj, *(rapidolu)* oraz dla farby szarej, specjalnej, wodoodpornej, *(merolu)*. Farba na minii ołowianej była malowana pędzlem, a farba szara natryskiem. Tablica 7 podaje zestawienie wyników liczby przepuszczalności błony przy nawilżaniu jej strony zewnętrznej.

TABLICA 7.

Rodzaj farby Nr	Ciężary błon o pow. mg/cm²	Liczba przepuszczalności po		
		1 dniu	3 dniach	6 dniach
4 *rapidol*	29,8	1,54	4,49	8,53
	34,1	1,39	4,01	7,55
	31,4	1,59	4,59	8,77
	31,0	1,61	4,73	9,00
5 *merol*	10,1	0,75	1,98	3,69
	12,4	0,69	1,76	3,25
	8,4	0,94	2,54	4,87
	10,0	0,79	2,08	3,86

Podczas rozpatrywania danych powyższej tablicy zwraca uwagę dość duża rozbieżność ciężarów 1 cm², np. dla farby szarej wahają się one od 8,4 mg aż do 12,4 mg. Przyczyna tej rozbieżności najprawdopodobniej leży w niedostatecznej rozlewności

farby w danych warunkach malowania. Charakterystyczna jest liczba przepuszczalności odpowiadająca ciężarowi 8,4 mg/cm² i wynosząca 0,94 mg po 1 dniu nawilżania, podczas gdy liczba przepuszczalności odpowiadająca ciężarowi 12,4 mg/cm² jest znacznie niższa i wynosi 0,69 mg. Celem porównania wyników liczb przepuszczalności dwu ostatnio badanych farb obliczono i zestawiono średnie w tablicy 8.

TABLICA 8.

Rodzaj farby Nr	Średnia ciężarów błon mg/cm²	Dnie	Średnia liczb przepuszczalności	Procentowe odchylenie wyników krańcowych od średniej	
4	31,6	1	1,53	— 9%	+ 5%
		3	4,45	— 10%	+ 6%
		6	8,46	— 11%	+ 6%
5	10,2	1	0,79	— 13%	+ 19%
		3	2,09	— 16%	+ 21%
		6	3,92	— 17%	+ 24%

Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że farba szara, *merol*, zgodnie z przewidywaniem, daje niską liczbę przepuszczalności, jako farba wysoko odporna na działanie wody. Liczby przepuszczalności farby gruntowej, *rapidolu*, są tego samego rzędu co liczby poprzednio badanych farb nr. 1 i nr. 2. Wodoodporność farby olejnej *rapidolu* jest zatem odpornością przeciętnej farby olejno-lakierowej. Wiadomo bowiem, że farba gruntowa na minii ołowianej nie uchodzi za specjalną farbę wodoodporną, lecz jest ceniona dla swych własności rdzochronnych.

W tablicy 8 zaznacza się duży rozsiew wyników dla farby szarej *merolu*, najprawdopodobniej związany z dużym rozsiewem ciężarów 1 cm² poszczególnych błon.

Wszystkie te oznaczenia liczb przepuszczalności wykonano na błonach farb natryskiwanych na powierzchnie amalgamowanych blaszek cynowanych. Amalgamowanie, jak zaznaczono na początku, jest szkodliwe, a przy większej ilości prób nawet niebezpieczne dla zdrowia z powodu trujących własności par rtęci. Z tego względu lepsza byłaby metoda błony zdejmowanej z folii żelatynowej. Dla sprawdzenia wykonano na na zakończenie dodatkowo kilkanaście prób oznaczania liczby przepuszczalności błony farby szarej *merolu* malowanej na foliach żelatynowych. Po wyschnięciu farby na folii żelatynowej wycinano z niej krążki odpowiedniej wielkości, następnie układano je na szkle błoną farby do spodu, a żelatyną na wierzch. Następnie na krążek przytrzymywany palcami puszczano strumień ciepłej wody, skierowany na żelatynę. W ciągu kilku sekund, lekko pocierając żelatynę, usuwano ją bez trudu. Błonę natychmiast osuszano czystą cienką ścierką lnianą i pozostawiono ją w spokoju na przeciąg 2 — 3 godzin do wyschnięcia. Potem nakładano krążki na naczyńka wagowe i postępowano tak samo jak w metodzie błon zdejmowanych z amalgamowanych blaszek. Tablica 9 podaje liczby przepuszczalności takiej błony, nawilżanej od strony zewnętrznej.

TABLICA 9.
Rodzaj farby: *merol*

Próba Nr	Ciężar błony mg/cm²	Liczba przepuszczalności po 1 dniu	3 dniach	6 dniach
1	10,6	0,85	2,25	4,26
2	10,7	0,84	2,17	4,10
3	9,3	0,96	2,48	4,71
4	11,5	0,75	2,00	3,74
5	10,0	0,85	2,27	4,31
6	10.1	0,92	2,44	4,59
7	10,3	0,97	2,61	4,95
8	9,7	0,92	2,47	4,73
9	10,5	0,75	2,04	3,93

Wśród liczb tablicy 9 zwraca uwagę rozbieżność danych rubryki drugiej, zawierającej ciężary błon w mg/cm², ciężary te wahają się od 9,3 do 11,5 mg. Wobec tego, że większość danych stanowi liczby zbliżone do 10, trzy z nich krańcowe (11,5; 9,3 i 9,7) odrzucono, a z pozostałych obliczono średnie i zestawiono je w tablicy 10.

TABLICA 10.
Rodzaj farby: *merol.*

Średnia ciężarów błon mg/cm²	Dnie	Średnia liczb przepuszczalności	Procentowe odchylenia wyników krańcowych od średniej	
10,4	1	0,86	— 13%	+ 13%
	3	2,30	— 11%	+ 13%
	6	4,36	— 10%	+ 13%

Procentowe odchylenia wyników krańcowych od średniej w tablicy 10 są mniejsze niż w tablicy 8 dla tej samej farby.

Liczby przepuszczalności błon, zdejmowanych z amalgamowanej blaszki cynowej i z folii żelatynowej porównano w tablicy 11.

TABLICA 11.

Dni nawilżania	Liczba przepuszczalności błony z blaszki amalgamowanej	folii żelatynowej
1	0,79 mg/cm²	0,86 mg/cm²
2	2.09 „	2,30 „
3	3,92 „	4,36 „

Na podstawie danych tablicy 11 można stwierdzić, że liczby przepuszczalności bło-

ny tej samej farby zdejmowanej z amalgamowanej blaszki (metodą Gardnera) i zdejmowanej z folii żelatynowej (metodą Wolffa), są bardzo zbliżone. Różnice porównywanych liczb mieszczą się w odchyleniach wyników krańcowych od średniej a więc pokrywają się dokładnością metody. Zatem metoda Wolffa może być równie polecana jak metoda Gardnera.

W tablicy 12 podaję porównawcze zestawienie liczb przepuszczalności pięciu badanych farb krajowych będących na poziomie wymagań odbiorczych. Zestawienie oparte jest na wynikach odnoszących się do następujących warunków oznaczania liczby przepuszczalności błon poszczególnych farb:

Nawilżanie błony farby trwa 24 godziny.
Nawilżanie odbywa się od strony zewnętrznej błony.
Błona składa się z dwóch warstw farby.
Czas suszenia farby wynosi 2 dni.
Liczba przepuszczalności oznacza ilość miligramów wody, przepuszczanej przez cm^2 błony farby w ciągu 24 godzin.

TABLICA 12.

Nr kolejny	Rodzaj farby	Liczba przepuszczalności (w mg)
1	farba olejna, połyskowa	1,7
2	farba olejno-lakierowa, matowa	1,0
3b	*parkolak* powietrzny	0,8
3a	*parkolak* piecowy	0,6
4	*rapidol*	1,5
5	*merol*	0,8

Liczby przepuszczalności powyższych farb są różne, przy czym najniższą liczbę wykazuje farba olejno-lakierowa *parkolak*, suszony w podwyższonej temperaturze, następne po nim co do wielkości są liczby *parkolaku* powietrznego oraz *merolu*. Najwyższą liczbę przepuszczalności wykazuje farba olejna, połyskowa. Dane te zgodne są z opinią w wodoodporności tych farb, ustaloną na podstawie ich praktycznego stosowania. Wiadomo bowiem, że farby olejno-lakierowe są bardziej odporne na działanie wody niż zwykłe farby olejne.

Kończąc rozważanie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zamierzenia tej pracy idące w kierunku skrócenia czasu badania wodoodporności farb, uproszczenia sposobu badania oraz ujmowania wyników badań pod postacią liczb, zostały osiągnięte. Jednoczesne zbadanie wodoodporności krajowych farb na podstawie oznaczenia ich liczb przepuszczalności mogą posłużyć jako materiał do krytycznych i dalszych ulepszeń w dziedzinie analizy technicznej farb.

WPanu Inżynierowi Eugeniuszowi Bergerowi składam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki, udzielone mi podczas pracy.

ZUSAMMENFASSUNG

Beitrag zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Oel-und Lackfarben.

Es wurde eine neue Prüfungsmethode auf Grund der Durchlässigkeit der Farbfilme für Feuchtigkeit ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Gardner-Verfahren, das teilweise vereinfacht wurde. Der Grad der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit eines Farbfilms wurde als Durchlässigkeitszahl bezeichnet. Die Durchlässigkeitszahl entspricht dem durgelassenen Wassergewicht berechnet in mg pro 1 cm^2 Oberfläche während einer Benetzungsdauer des Films von 24 Stunden. Die Durchlässigkeitszahl wurde für 6 Farbentypen polnischer Produktion bestimmt.

O mieszankach spirytusowo-gazolowych jako paliwie zastępczym[1)]

Sur les mélanges alcool-gazol comme carburants de remplacement

Kazimierz KLING

Nadeszło 12 października 1938

Jednym z najaktualniejszych problemów technicznych dzisiejszej Polski, wobec spadku produkcji ropy naftowej jest problem paliw zastępczych. Poważny odcinek tych paliw przedstawiają, jak wiemy, mieszanki spirytusowe dwu lub wieloskładnikowe, w skład których wchodzą przeważnie węglowodory w zwykłej temperaturze ciekłe pochodzenia naftowego z rodzaju benzyn.

Wieloletnia moja praca w dziedzinie węglowodorów gazowych lub niskowrzących, występujących obficie w naszych gazach ziemnych, dała mi asumpt do przeprowadzenia próby sporządzenia mieszanki spirytusowej, w której skład zamiast benzyny we-

1) Referat wygłoszony na Sekcji Chemii Przemysłowej IV Zjazdu Chemików Polskich w Wilnie w dniu 1 lipca 1938 r.

szłaby mieszanina skroplonych gazów ziemnych typu handlowego *gazolu* czy *eteryny*.

Fizyko-chemiczne własności takiej mieszanki okazały się korzystne, gdyż nawet przy dużym procencie wody i niskiej temperaturze nie wykazuje przykrego rozwarstwiania się. Wystąpiła jednak z natury rzeczy specyficzna właściwość takiej mieszanki, a mianowicie prężność własna. Ta właściwość, która zezwala na przechowywanie i użytkowanie nowego paliwa tylko pod ciśnieniem mogłaby być zaliczoną na niekorzyść paliwa. Przy bliższym jednak rozpatrzeniu ciśnienie wnosi w nowe paliwo specyficzne, a niejednokrotnie technicznie korzystne walory. Ujarzmiwszy prężność szczelnością armatury, ma się w ręku ciekłe paliwo, które pod własnym ciśnieniem w fazie ciekłej bez rozprężenia w wentylach redukujących pozwala na przenoszenie skoncentrowanych kalorii do miejsc użytkowania. Ten punkt widzenia pozwala spojrzeć na nowe paliwo ze znacznie ogólniejszego stanowiska, niż to miało miejsce dotychczas przy zwykłych mieszankach spirytusowych. Okazało się, że przykład tego naszego, tak zwanego *algazu* (tak bowiem nazywam to paliwo, składające się z alkoholu i gazolu)— jest prototypem specjalnego ciekłego paliwa ciśnieniowego, pod ciśnieniem jednofazowego, o średnio wysokiej, w praktyce wygodnej prężności. Jest bowiem jasne, że przy mieszankach takich, składnik węglowodorowy można zmieniać dowolnie i rozpuszczać pod ciśnieniem najrozmaitsze gazy palne, zamiast zaś spirytusu stosować inne podobne ciekłe związki, jak spirytus drzewny, metanol, aceton itp. zależnie od koniunktury.

Przy powyższym typie paliwa gazowo ciekłego nadmiar fazy gazowej, który się zwalnia przy każdym otwarciu wentyla, ułatwia wyśmienicie stosowanie samozapłonu bez poprzedniego podgrzewania, jak to konieczne jest przy spirytusie, co ma pierwszorzędne znaczenie dla wszelkich konstrukcji palnikowych, jak np. lamp oświetleniowych, kuchenek, palników laboratoryjnych, gaźników samochodowych itp.

Przechodząc do omawiania bliższych szczegółów tematu powtórzę, że dzięki wysokiemu ciśnieniu własnemu, wynikającemu z własnej prężności składnika węglowodorowego, dającego się regulować procentowością algazu, możliwe jest samoczynne doprowadzanie paliwa z baku do gaźnika, samoczynne zasilanie miejsc konsumpcji na wielometrowe wysokości, jak również na długie odległości w terenie. Syfonowe pobieranie paliwa zapewnia praktycznie stałość jego składu, aż do zupełnego wyczerpania się paliwa ze zbiornika, przy czym ciśnienie użytkowe praktycznie pozostaje niezmienione. Spadki prężności w różnych punktach przewodu, a wynikające z podawania na wysokość i odległość paliwa, dają się regulować przez proste nastawienie wentyla.

Algaz sporządza się bardzo prosto. Zwykłe dopuszczenie skroplonego gazu ziemnego, znanego w handlu pod nazwą *gazolu* lub *eteryny*, lub innych węglowodorów do szczelnego zbiornika ze spirytusem przy śledzedzeniu manometru, umieszczonego na zbiorniku, orientuje nas, ile gazu należy dopuścić, aby otrzymać algaz o żądanej procentowości.

Jakkolwiek prężność algazu zależna jest od temperatury, to jednak pod tym względem, praktycznie biorąc, algaz nie jest wybredny. Wystarczy dbać, ażeby zbiornik nie był wystawiony w lecie na bezpośrednie działanie promieni słonecznych, a w zimie na bezpośrednie działanie mrozów. Nieoględność pod tym względem nie grozi jednak żadnym niebezpieczeństwem ani komplikacjami, a powoduje tylko potrzebę doregulowania palników.

Jedną z kapitalnych zalet paliwa algazowego jest to, że niskie węglowodory działają w roztworze wodno-alkoholowym, jako czynnik homogenizujący i skutkiem tego nie potrzeba używać do mieszanek algazowych spirytusu odwodnionego.

Po długim eksperymentowaniu udało się rozwiązać technicznie bardzo ważną sprawę w stosowaniu algazu, przez opracowanie zasad konstrukcji samoczynnego zapalania palników, wykorzystując gazowy składnik algazu. Prostota opracowanej konstrukcji umożliwia przy pomocy jednego wentyla operowanie nowym paliwem tak, że dla konsumenta przedstawia się ono nieomal jak gaz. Pewien zapas fazy gazowej, zmagazynowany w palniku, umożliwia po otwarciu wentyla, zapalenie tegoż. Zapalony zaś gaz wystarcza do zgazowania nadpływającego ciekłego algazu. Pod tym względem wygoda i szybkość rozpalania są większe, niż przy zwykłych paliwach, jak przy spirytusie, nafcie, benzynie itp.

W polskich warunkach zastosowanie algazu do napędu, oświetlenia i ogrzewania, jest nietylko usprawiedliwione z punktu widzenia technicznego, lecz w wysokiej mierze i z punktu widzenia gospodarczego.

Algaz jest mieszanką, w skład której wchodzi około 90% zwykłego spirytusu nieodwodnionego, jaki może wyprodukować każda, nawet niezbyt nowocześnie urządzona gorzelnia oraz około 5 do 10% krajowego gazolu, (którego produkcja dzięki ciągłej racjonalizacji fabrykacji gazoliny wykazuje tendencję zwyżkową) lub innych niskowrzących węglowodorów.

Propagując ideę algazu, daleki jestem od negliżowania cennych własności samego gazolu lub eteryny, jako środków do ogrzewania, oświetlania i napędu. Okazuje się jednak, że pod pewnymi względami, przy szerokim zastosowaniu, algaz wykazuje wiele bardziej dodatnich stron.

Wysoki embalage samych skroplonych gazów przy użyciu wysokociśnieniowych zbiorników powoduje znaczne zwiększenie kosztów eksploatacji. Dobre strony techniczne algazu występują tym jaskrawiej, im o szerszej myślimy skali jego zastosowania.

Uogólniając, wydaje się, że algaz nie jest konkurencją dla gazolu lub eteryny, a tylko ich uzupełnieniem i ewentualną pomocą w rozszerzaniu zastosowania. Przy tym wyrażam opinię, że w warunkach polskich wprost szkoda byłoby spalać sam gazol, skoro jego jednym wagonem można uruchomić dziesięciokrotnie lub kilkunastokrotnie większą ilość spirytusu i to nieodwodnionego do tych samych celów, o powiększenie zbytu którego tak bardzo nam chodzi.

Jeżeli na wzór zagranicy i Polska, jako kraj rolniczy, ma myśleć o stworzeniu własnego, na własnych surowcach opartego paliwa to tylko skala oparta na spirytusie, może wchodzić w przyszłości w rachubę.

Przez dowożenie z południowych okolic Polski kilku procentów skroplonego gazu ziemnego, możemy „ugazować" rozproszony po całym kraju spirytus gorzelniany. Gdyby o tej samej skali zaopatrzenia w paliwo myśleć, opierając się o sam gaz skroplony, to by go zabrakło, nie wspominając o trudnościach transportu. Na zarzut zaś, że w razie jakichś kataklizmów niebezpiecznym byłoby opierać się wyłącznie o skroplony gaz ziemny, należy podnieść, że produkcję algazu możnaby wówczas częściowo, czy całkowicie oprzeć o syntetyczne węglowodory, których produkcja w Polsce, jak i na całym świecie, się musi w niedługiej przyszłości rozpocząć. Ale nawet niezależnie od produkcji syntetycznych węglowodorów, inne gazy odpadkowe jako produkty uboczne, np. odpadkowe przy fabrykacji syntetycznej benzyny lub syntetycznego kauczuku, mogą częściowo lub w zupełności zastąpić gazol.

Algaz, jako jedyne ciśnieniowe paliwo, w którym w 90-ciu procentach znajduje zastosowanie spirytus, dzięki swym własnościom, użyty może być do wszelkich celów: oświetlenia, ogrzewania, jak zwłaszcza napędu motorów, tak w przemyśle, jak w gospodarstwie. Dotychczasowe próby wykazały, że samochód może pracować na algazie równie dobrze, jak na benzynie, wymaga jednak specjalnej konstrukcji gaźnika. W tym kierunku prace postępują.

Przechodząc już do zupełnie konkretnych spraw odnoszących się do algazu donoszę, że kompleks tego problemu chroniony jest szeregiem patentów polskich i zagranicznych odnoszących się tak do samego paliwa, jak też do samozapłonu, napędu motorów, konstrukcji gaźników itp.

Temat główny i pierwsze instalacje opracowane zostały na terenie Zakładu Chemii Ogólnej Politechniki Warszawskiej przy ścisłej współpracy p. inż. Bonifacego Więcławka. Problemem samozapłonu, zajmował się p. inż. Jan Bróg, tym tematem i innymi konstrukcyjnymi, związanymi z algazem Śląska Fabryka Wyrobów Metalowych *Mewa* w Bielsku.

Zestawienie dodatnich własności algazu:

1. Możliwość stosowania spirytusu w stanie nieodwodnionym i to w wysokim procencie (do 90%) mieszanki.
2. Obniżenie dużej prężności węglowodorów skroplonych, co powoduje potanienie embalażu.
3. Jednak wystarczająca prężność, umożliwiająca samoczynne zasilanie miejsc konsumpcji przy pomocy taniej instalacji bez potrzeby stosowania wentyli redukcyjnych, rozprężających.
4. Możność wykorzystania składnika gazowego do samozapłonu.
5. Zmoderowanie w korzystnym kierunku nadmiernie wysokiej wartości opałowej węglowodorów przy niskiej wartości opałowej samego spirytusu.

Uwzględniając powyższe i reasumując niniejszy referat wypowiadam opinię, że zagadnienie algazu w Polsce może być brane realnie w rachubę w zakresie rzędu dziesiątek tysięcy ton rocznie z chwilą, gdy rozpoczęte prace nad specjalnymi konstrukcjami palników, i gaźników zostaną bez zarzutu doprowadzone do końca.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber Gazol—Spirytus—Mischungen als Ersatzbrennstoff.

Verfasser schlägt die Benutzung von Brennstoffmischungen aus Rohspirytus mit dem Handelsprodukt „Gazol" vor und legt die technischen Vorteile eines solchen Gemisches dar.

Zastosowanie aparatu W. Świętosławskiego i B. Rogi do badania reakcyjności koksu

L'application de l'appareil de Świętosławski et Roga à la determination de la réactivité du coke

A. KLUKOWSKI i A. JARZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział węglowy

Nadeszło 15 października 1938

Przebieg reakcji koksu z tlenem lub dwutlenkiem węgla jest przedmiotem badań który od dawna interesuje zarówno praktyków, zwłaszcza hutników, jak i teoretyków pracujących nad poznaniem fizyko-chemicznych własności węgla i koksu. Już w roku 1885 B e l l[1]), a później inni badacze zaobserwowali, że przy stosowaniu do wielkiego pieca różnych gatunków koksu otrzymuje się rozmaitą zawartość CO_2 w gazie wielkopiecowym, z czym związane jest, między innymi, rozmaite zużycie koksu spalanego na jednostkę uzyskiwanej surówki. Stwierdzono również, że ubytek na wadze koksu spalanego w tlenie lub powietrzu zależy nie tylko od warunków spalania, lecz także i od rodzaju koksu. Podobne zjawiska zaobserwowano również przy przepuszczaniu przez warstwę rozżarzonego koksu strumienia CO_2.

Te fakty, oraz szereg innych, spowodowały, że do charakterystyki koksów wprowadzono pojęcie ich reakcyjności i palności oraz zapoczątkowano systematyczne badania, jak poszczególne rodzaje koksu reagują z tlenem lub dwutlenkiem węgla.

Prace B e l l a, T h ö r n e r a, B o u d o u a r d a[2]) wykazały, że palność i reakcyjność może być wyrażona liczbowo na podstawie danych doświadczalnych. Od tego czasu ukazało się bardzo dużo prac poświęconych temu zagadnieniu i ogłoszono wiele metod badania tych własności koksu.

W zasadzie wszystkie metody opierają się na oznaczaniu pośrednim lub bezpośrednim szybkości reakcji koksu z O_2 lub CO_2, przy czym otrzymane według takiego lub innego sposobu liczby charakteryzujące szybkość reakcji

$$C + O_2 = CO_2 \text{ lub } C + CO_2 = 2\,CO$$

nazywane są palnością lub reakcyjnością koksu.

Metody badania tych własności opracowane przez K o p p e r s a[3]) H o f f m a n n a[4]), M e z g e r a i P i s t o r a[5]), K a s s l e r a[6]), D e s z a l i t a[7]), B l a y d e n a i R i l e y a[8]), R e y n o l d s a i D a v i s a[9]), C z y ż e w s k i e g o[10]), S p e c k h a r d t a[11]) i wielu innych przedstawiają bardzo bogaty i różnorodny materiał, który można podzielić na trzy grupy.

1. Metody oparte na oznaczaniu straty wagi badanego materiału.

2. Metody oparte na analizie gazu, otrzymanego po reakcji koksu z tlenem lub dwutlenkiem węgla.

3. Metody polegające na traktowaniu rozdrobnionego koksu roztworami utleniającymi i oznaczaniu objętości lub wagi wytworzonego CO_2.

W ostatnich kilku latach ogłoszone zostały metody badania reakcyjności oparte na zupełnie nowych zasadach. Do nich zaliczyć można badanie przewodnictwa elektrycznego koksu i określanie na tej podstawie jego budowy i związanej z nią reakcyjności[12]) oraz zupełnie odrębną metodę, opartą na pomiarze absolutnej szybkości reakcji koksu z tlenem, opracowaną przez J. S e b a s t i a n a i M. M a y e r s a[13])[14]).

Kinetyka reakcji ciał stałych z gazem jest jeszcze dziedziną mało poznaną. Dotychczasowe badania prowadzą do wniosku, że tego rodzaju procesy są w dużym stopniu uzależnione od szybkości dyfuzji gazu, w związku z czym trudno jest niejednokrotnie mówić o absolutnej szybkości reakcji ciała stałego z gazem. Zastosowanie jednak warunków usuwających wpływ dy-

[1]) B e l l. Iron Steel Inst. **1**, 57 (1885).

[2]) T h ö r n e r. Stahl u. Eisen **6** 77 (1886). — B o u d o u a r d. *Principles of the Manufacture of Iron and Steel*. 1884.

[3]) K o p p e r s. Stahl u. Eisen **41**, 1173. 1254. (1921)

[4]) E. H o f f m a n n. Feuerungstech **17** 225 (1928)

[5]) R. M e z g e r und F. P i s t o r. Gas u. Wasserfach **69**, 1061. (1926)

[6]) R. K a s s l e r, Chimie et industrie N. spec. 315 (1933)

[7]) D e s z a l i t. Ukrain Chem. Żurn. **11**, 91 (1936)

[8]) H. E. B l a y d e n i H. L. R i l e y. J. Soc. Chem. Ind. **54**, 159, (1935)

[9]) D. A. R e y n o l d s i J. D. D a v i s, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **8**, 33, (1936)

[10]) M. C z y ż e w s k i. Przegląd górn. hutn. **24**,310 (1932)

[11]) G. S p e c k h a r d t, Glückauf **72**, 225 (1936).

[12]) K o p p e r s i J e n k e r. Arch. Eisenhüttenw. **5**, 543 (1932).

[13]) J. J. S. S e b a s t i a n i M. A. M a y e r s, Ind. Eng Chem. **29**, 1118 (1937)

[14]) Już po oddaniu do druku pracy niniejszej zaznajomiliśmy się z nową metodą oznaczania reakcyjności koksu, opracowaną przez prof. dr inż. A. K r u p k o w s k i e g o, dr inż. C z y ż e w s k i e g o i M. O l s z e w s k i e g o, która była referowana na Międzynarodowym Kongresie Odlewniczym w Polsce 8 — 17. IX. 1938 r. Metoda ta polega na ogrzewaniu koksu z tlenkiem niklu w wysokich temperaturach. Szybkość wydzielania się gazów oraz ich skład są cechami charakteryzującymi stopień reakcyjności koksu.

fuzji przez doprowadzenie strumienia gazu, a co za tym idzie, utrzymywanie w pobliżu powierzchni ciała stałego niezmiennej koncentracji gazu reagującego, daje możność oznaczenia absolutnej szybkości reakcji.

Oznaczanie absolutnej lub względnej szybkości reakcji koksu z O_2 lub CO_2 przy pomocy tej lub innej metody ograniczało się najczęściej do badań w stałej temperaturze. Tego rodzaju metody były wprawdzie proste i dogodne, miały jednak tę złą stronę, że nie dawały właściwej charakterystyki koksu przede wszystkim dlatego, że na podstawie reakcyjności w jednej temperaturze trudno sądzić o reakcyjności w innych temperaturach. Poza tym w temperaturach, w których najczęściej prowadzone były badania ($\sim 1000^0$) reakcyjność różnych koksów jest na ogół do siebie zbliżona. Wreszcie należy dodać, że metody te były najzupełniej bezużyteczne jeżeli chodzi o oznaczenie reakcyjności lub palności półkoksu albo koksu średnio-temperaturowego, gdyż badania przeprowadzano w temperaturach wyższych od tych, w których dany materiał został otrzymany.

Wszystkie te względy prowadzą do wniosku, że właściwą charakterystykę reakcyjności koksu otrzymałoby się dopiero wówczas, gdyby można było dać odpowiedź jaka jest jego reakcyjność lub palność w różnych temperaturach. Innymi słowy: gdyby można było oznaczyć zależność między szybkością reakcji koksu z O_2 lub CO_2 a temperaturą.

Zależność między stałą równowagi reakcji a temperaturą jest ujęta w ogólnym równaniu van't Hoffa opartym na rozważaniach termodynamicznych.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{Q}{RT^2} \quad . \; . \; . \; . \; (1)$$

gdzie $K = k_1 : k_2$ jest stałą równowagi reakcji chemicznej przebiegającej w jednym kierunku z szybkością k_1 i w kierunku odwrotnym z szybkością k_2; Q jest to ciepło reakcji.

Po podstawieniu do równania

$$\ln K = \ln k_1 - \ln k_2$$

otrzymuje się

$$\frac{d \ln k_1}{d T} - \frac{d \ln k_2}{d T} = \frac{Q}{R T^2}$$

z tego wynika, że

$$\frac{d \ln k_1}{d T} = \frac{A_1}{R T^2} + B \quad . \; . \; (2)$$

$$\frac{d \ln k_2}{d T} = \frac{A_2}{R T^2} + B$$

przy czym $A_1 - A_2 = Q$

Arrhenius [15]) na podstawie szeregu doświadczeń wykazał, że zależność szybkości reakcji od temperatury może być wyrażona równaniem w postaci uproszczonej

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{R T^2}$$

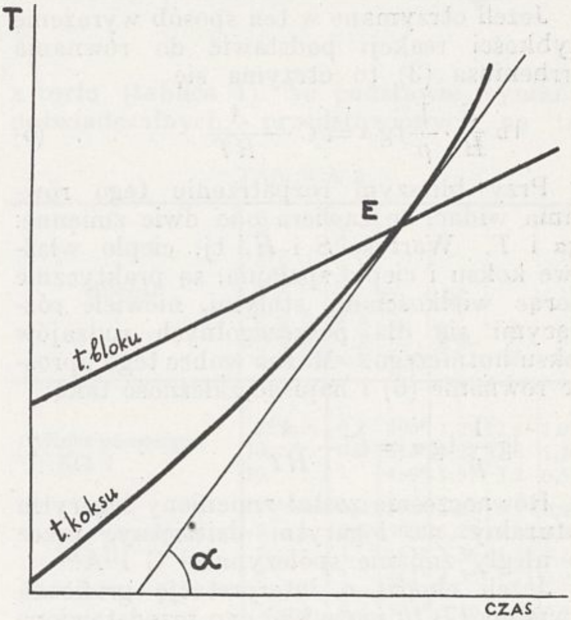
po scałkowaniu

$$\ln k = C - \frac{A}{R T} \quad . \; . \; . \; . \; (3)$$

gdzie C i A są to stałe oznaczone doświadczalnie, zależne od natury reagujących substancji.

W jaki sposób zastosować powyższą zależność w badaniach reakcyjności koksu można wykazać w następujących rozważaniach:

Przypuśćmy, że pewną ilość koksu umieszczamy w bloku metalowym, który jest ogrzewany z jednostajną szybkością. Równocześnie przez tę próbkę koksu przepuszczajmy strumień tlenu lub powietrza, przy czym niech temperatura gazu, dochodzącego



Rycina 1.

do koksu, w każdej chwili będzie taka sama jak temperatura bloku. Przebieg zmian temperatur bloku i koksu przedstawiać się będzie tak jak na wykresie 1. Początkowo temperatura koksu będzie niższa niż temperatura bloku i tlenu lub powietrza. W miarę jednak podnoszenia się temperatury, szybkość reakcji koksu z tlenem wzrasta i temperatury koksu i bloku różnią się coraz mniej, aż wreszcie w punkcie E, gdzie krzywe temperatur przecinają się, nastąpi zrównanie temperatur koksu, bloku i tlenu lub powietrza. W punkcie tym

[15]) Arrhenius, Z. physik. Chem. **4**, 226 (1889).

ma miejsce przemiana a d i a b a t y c z n a, nie ma tu zatem wymiany ciepła między gazem i koksem lub blokiem i koksem. Całkowita ilość ciepła reakcji zużywa się w punkcie E na podniesienie temperatury koksu. Można to wyrazić w sposób następujący:

$$S\frac{dT}{d\tau}=k\cdot Hp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

gdzie S — ciepło właściwe koksu,
T — temperatura koksu w skali bezwzględnej,
τ — czas,
H — ciepło spalania koksu,
k — szybkość reakcji,
p — ciśnienie cząstkowe tlenu,

ponieważ $\frac{dT}{d\tau}=\operatorname{tg}\alpha$, zatem szybkość reakcji można wyrazić w sposób następujący:

$$k=\frac{S}{H}\cdot\frac{1}{p}\cdot\frac{dT}{d\tau}=\frac{S}{H}\cdot\frac{1}{p}\operatorname{tg}\alpha \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Jeżeli otrzymane w ten sposób wyrażenie szybkości reakcji podstawić do równania Arrheniusa (3) to otrzyma się

$$\ln\frac{S}{H}\cdot\frac{1}{p}\operatorname{tg}\alpha=C-\frac{A}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Przy bliższym rozpatrzeniu tego równania widać, że zawiera ono dwie zmienne: $\operatorname{tg}\alpha$ i T. Wartość S i H, tj. ciepło właściwe koksu i ciepło spalania, są praktycznie biorąc wielkościami stałymi, niewiele różniącymi się dla poszczególnych rodzajów koksu hutniczego. Można wobec tego uprościć równanie (6) i napisać zależność taką:

$$\lg\frac{1}{p}\operatorname{tg}\alpha=C'-\frac{A'}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Równocześnie został zmieniony logarytm naturalny na logarytm dziesiętny, przez co uległy zmianie spółczynniki C i A.

Jeżeli chodzi o interpretację graficzną równania (7) to może być ono przedstawione jako prosta wykreślona w układzie prostokątnym, w którym na jednej osi odkładane są $\lg\frac{1}{p}\operatorname{tg}\alpha$, a na drugiej $\frac{1}{T}$.

Dla wykreślenia tej prostej, którą nazwiemy prostą reakcyjności wystarczy wyznaczyć dwa punkty w przyjętym układzie spółrzędnych. To znaczy, wystarczy znaleźć wartość $\frac{dT}{d\tau}=\operatorname{tg}\alpha$ odpowiadającą temperaturze T_1, oraz $\operatorname{tg}\alpha_2$ odpowiadający temperaturze T_2.

Metoda oznaczania reakcyjności oparta na powyższych rozważaniach jest bardzo prosta i łatwa i nie wymaga od wykonawcy żadnych specjalnych przygotowań. To samo można powiedzieć i o zastosowanej przez nas do badania reakcyjności aparaturze, której główną część stanowi przyrząd do oznaczania punktu zapłonienia węgli, opracowany w 1928 roku przez Świętosławskiego i Rogę[16]).

Aparatura składa się z ogrzewanego palnikiem gazowym lub prądem elektrycznym bloku żelaznego, w którym umieszcza się tulejkę zaopatrzoną w ruszt na dnie, zawierającą badany materiał. Ze zbiornika dopływa tlen lub powietrze przechodząc przez płóczkę, wieżyczkę z $CaCl_2$ i fluometr. Gaz przechodzi przez blok zygzakowatą drogą i ogrzewając się do temperatury bloku wchodzi od dołu do tulejki z koksem. Temperaturę bloku i koksn mierzy się za pomocą termometrów rtęciowych lub termopar. Do naszych doświadczeń używaliśmy aparatu ogrzewanego prądem elektrycznym, temperatury mierzyliśmy termometrami rtęciowymi.

Pomiary wykonywaliśmy w rozmaitych warunkach ogrzewania, oraz stosowaliśmy tlen i powietrze, jako gazy reagujące z koksem.

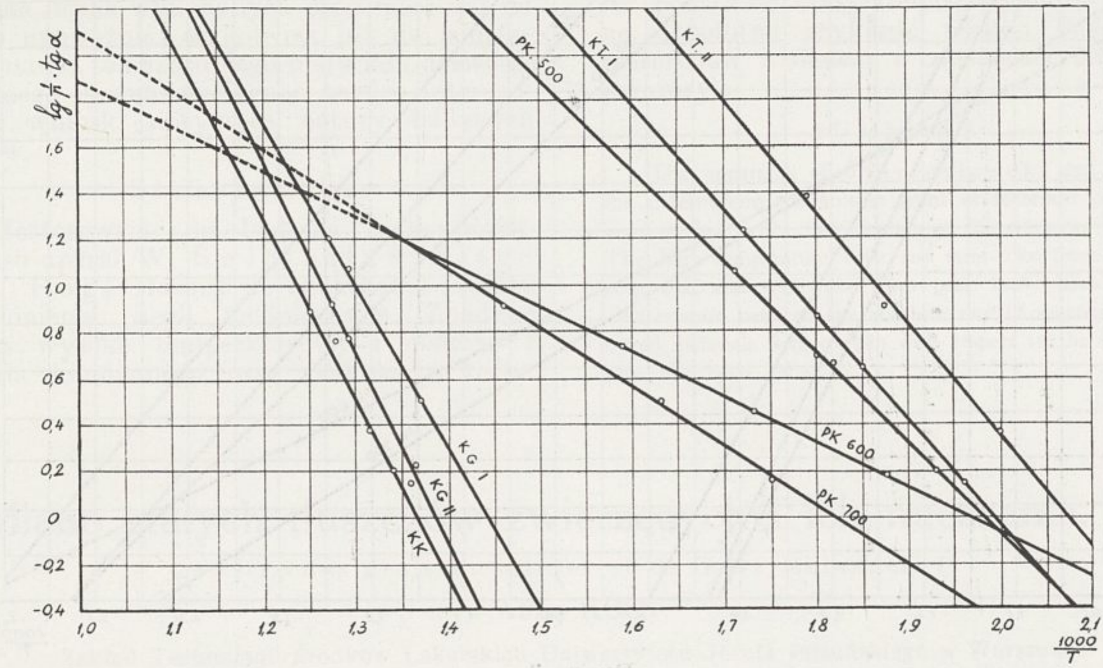
Sposób wykonywania pomiaru jest następujący: do tulejki z rusztem wsypuje się 3 cm^3 koksu lub innego materiału badanego o wielkości ziarna od 1 do 2 mm. Po umieszczeniu tulejki w bloku, doprowadza się pod ruszt odpowiedni strumień powietrza lub tlenu i włącza prąd, który ogrzewa przyrząd z jednostajną szybkością. Temperaturę bloku i koksu mierzy się termometrami rtęciowymi, których skale zostały uprzednio porównane w celu wprowadzenia ewentualnych poprawek. Notowanie temperatury początkowo odbywa się co 1 minutę, a przy zbliżaniu się do punktu zrównania temperatur co 15 sekund.

Wartość $\frac{dT}{d\tau}=\operatorname{tg}\alpha$ dla każdego punktu zrównania się temperatur koksu i bloku oznaczana była metodą graficzną. Polegała ona na wykreśleniu krzywych wzrostu temperatury koksu i temperatury bloku. Punkt przecięcia się tych dwóch linij wyznacza poszukiwaną temperaturę T.

Dla wykreślenia w tym punkcie stycznej do krzywej wzrostu temperatury koksu zataczano z punktu E koło i przez punkty przecięcia się okręgu koła z krzywą przeprowadzano sieczną, przy czym przyjmowano, że styczna będzie miała takie same nachylenie jak wykreślona sieczna.

Tą drogą otrzymywano wartość $\operatorname{tg}\alpha$ w punkcie odpowiadającym temperaturze T. Określenie $\lg\operatorname{tg}\alpha$ i obliczenie wartości

[16]) W. Świętosławski i B. Roga. Przemysł chem. 12. 18 (1928).



Rycina 2.

$\frac{1}{T}$ pozwalało na wyznaczenie punktu w układzie $\lg \frac{1}{p} . \operatorname{tg} \alpha$ i $\frac{1}{T} . 1000$.

W zasadzie wystarczyłyby dla wykreślenia prostej tylko dwa pomiary $\frac{dT}{d\tau}$ w różnych warunkach, jednakże dla sprawdzenia wykonywano po trzy względnie cztery oznaczenia dla każdego materiału. Pomiary przeprowadzano w atmosferze tlenu, a następnie w atmosferze powietrza przy stosowaniu różnych szybkości ogrzewania.

Zbadane zostały materiały trzech rodzajów: koksy wysokotemperaturowe odznaczające się niewielką reakcyjnością, półkoksy z węgla otrzymane w różnych temperaturach oraz najbardziej reakcyjne koksy z torfu (tablica 1). Na podstawie wyników doświadczalnych, przedstawionych na ta-

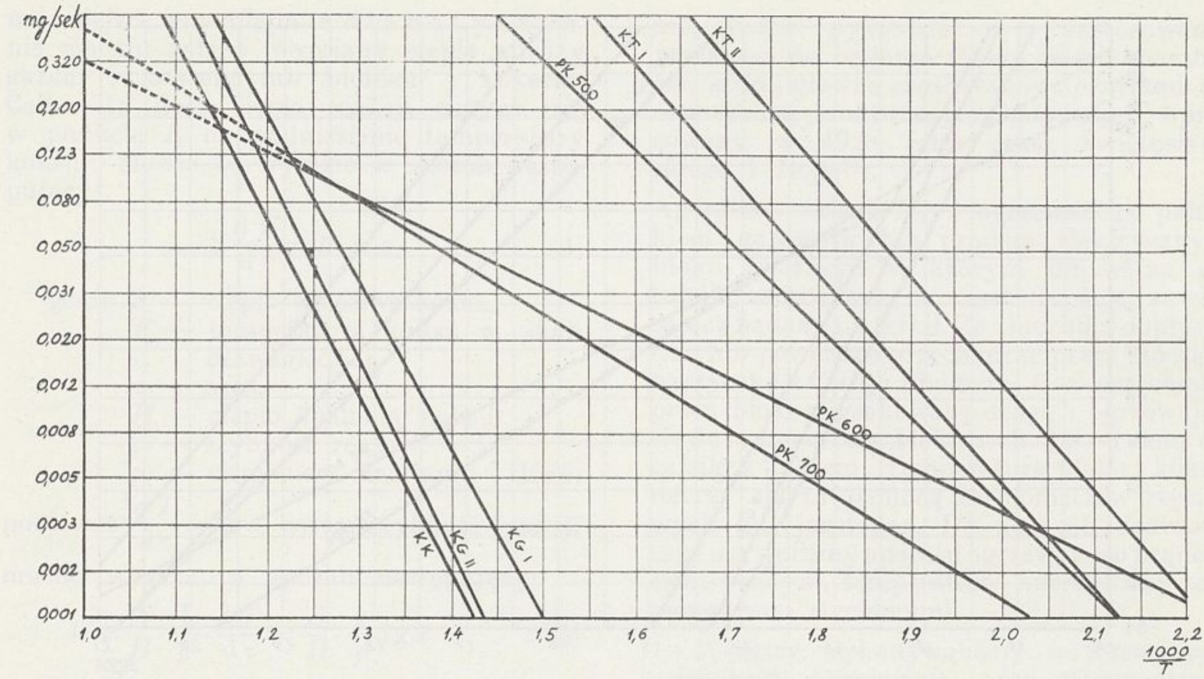
TABLICA 1

Materiał	Wilgoć %	Popiół %	Części lotne %	Ciepło spalania kal/g H	Ciepło[17]) właściwe S kal/g/°
Koks górnośląski KG I	0,8	10,6	2,0	7121	0,295
Koks górnośląski KG II	0,5	9,4	2,0	7231	0,295
Koks karwiński KK	0,6	11,3	1,4	7056	0,295
Półkoks PK 700	1,8	9,7	4,8	7340	0,343
„ „ 600 .	2,0	8,7	9,9	7410	0,374
„ „ 500	2,9	11,9	18,5	6985	0,365
Koks torfowy KT I	9,1	10,8	12,2	6103	0,373
„ „ „ II	8,3	21,4	23,2	5188	0,353

[17]) Według *Technical Data on Fuel*. London. 1937 str. 123—124.

TABLICA 2

Materiał	Szybkość ogrzewania bloku °/min.	p ciśnienie cząstkowe tlenu	Punkt E. °C	$\frac{1000}{T}$ °K	tg α	$\lg \frac{1}{p} \cdot \operatorname{tg} \alpha$
Koks górnośląski KG I	5°/min.	0,2	500°	1,29	2,4	1,079
	10 „	0,2	515°	1,27	3,2	1,204
	10 „	1	459°	1,37	3.2	0,505
Koks górnośląski KG II	7°/min.	0,2	512°	1,27	1,7	0,929
	5 „	0,2	500°	1,29	1,19	0,774
	7 „	1	463°	1,36	1,39	0,143
	5 „	1	461°	1,36	1,71	0,233
Koks karwiński KK	5°/min.	0,2	504°	1,29	1,25	0,796
	6 „	0,2	525°	1,25	1,6	0,903
	5 „	1	473°	1,34	1,6	0,204
	7 „	1	488°	1,31	2,4	0,380
Półkoks PK 700°	10°/min.	0,2	412°	1,46	1,6	0,903
	9 „	1	339°	1,63	3,2	0,505
	5 „	1	296°	1,76	1,33	0,125
„ „ 600°	5°/min.	0,2	357°	1,6	1,08	0,735
	5 „	1	260°	1,87	1,6	0,204
	10 „	1	304°	1,73	2,8	0,447
„ „ 500°	10°/min,	0,2	315°	1,70	2,35	1,070
	5 „	1	244°	1,93	1,6	0,204
	10 „	1	283°	1,80	4,8	0,681
	12 „	1	277°	1,82	4,8	0,680
Koks torfowy KT I	5°/min.	0,2	283°	1,80	1,4	0,863
	10 „	0,2	308°	1,74	3,38	1,228
	5 „	1	238°	1,96	1,4	0,146
	10 „	1	268°	1,85	5,96	0,776
Koks torfowy KT II	5°/min.	0,2	260°	1,87	1,6	0,903
	10 „	0,2	285°	1,79	4,8	1,380
	5 „	1	227°	2,0	2,4	0,380



Rycina 3.

blicy 2, wykreślono proste w układzie $\lg \frac{1}{p} \cdot \operatorname{tg} \alpha$ i $\frac{1}{T} \cdot 1000$ (rycina 2).

Przy porównywaniu reakcyjności różnych paliw, dla których stosunek $\frac{S}{H}$ jest wartością stałą wystarczają w zupełności spółczynniki C' i A' z równania (7) określające położenie prostej reakcyjności w przyjętym układzie współrzędnych. Porównując jednakże materiały różnorodne np. koks wysoko temperaturowy i półkoks, należy uwzględnić wielkość $\frac{S}{H}$. Na wykresie 3 podano zależność szybkości reakcji k od temperatury, przy czym k obliczono w miligramach czystego koksu na sekundę na gram koksu i na 1 atmosferę ciśnienia tlenu:

$$k = \frac{\mathrm{d}\, T}{\mathrm{d}\, \tau} \cdot \frac{S \cdot 1000}{H \cdot p \cdot 60}$$

gdzie $\frac{\mathrm{d}\, T}{\mathrm{d}\, \tau}$ wyrażono w stopniach na minutę, S w kal/g na 1^{0}, H w kal/g.

Sebastian i Mayers[13]) określali reakcyjność koksu za pomocą dwóch spółczynników C' i A'. Ze względu jednak na to, że przy porównywaniu różnych koksów posługiwanie się tymi dwoma parametrami sprawia pewne trudności i bez wykresu nie daje jasnego wyobrażenia o własnościach badanego koksu, autorzy ci podawali jeszcze dodatkowo reakcyjność koksów w temperaturze 500^{0}. Wybór tej temperatury nie jest dostatecznie uzasadniony, w wielu bowiem przypadkach reakcyjność różnych materiałów zmienia się rozmaicie ze wzrostem temperatury. Z tego powodu wydaje nam się bardziej dogodne wyrażanie wyników badań reakcyjności w inny sposób. Na wykresie 3 widać, że określoną szybkość reakcji k różne rodzaje paliwa osiągają w różnych temperaturach: koksy bardziej reakcyjne w temperaturach niższych, mało reakcyjne w wyższych. I tak np. szybkość reakcji 0,02 mg czystego koksu na sek na 1 g koksu i na 1 atmosferę ciśnienia tlenu osiąga koks karwiński dopiero w temperaturze 515^{0}, koks górnośląski I w 477^{0}, a koks torfowy II już w temperaturze 237^{0}. Na dalszy wzrost szybkości reakcji w wyższych temperaturach wskazuje kąt pochylenia prostej reakcyjności, który dla koksów wysokotemperaturowych jest prawie jednakowy, różni się znacznie tylko dla półkoksów. Można więc przypuszczać, że koksy otrzymane w jednakowej temperaturze dadzą się zupełnie dobrze scharakteryzować temperaturą, w której szybkość ich reakcji z tlenem osiąga określoną wartość, natomiast przy porównywaniu materiałów otrzymanych w różnych temperaturach lub z różnych surowców trzeba posługiwać się wykresem dla określenia kąta nachylenia prostych reakcyjności. Wybór tej lub innej szybkości reakcji dla porównywania różnych rodzajów paliwa powinien być uzależniony od natury procesu, w którym ma być użyty badany materiał.

Poprzestając na tych krótkich uwagach, które dotyczą samej metody oraz sposobu liczbowego wyrażania reakcyjności pozostawiamy bez omówienia właściwe wyniki otrzymane w tej pracy. Sądzimy bowiem, że nie-

wielka liczba wykonanych prób mało nas do tego upoważnia, aczkolwiek już na podstawie nawet tak szczupłego materiału doświadczalnego można wyciągnąć bardzo interesujące wnioski dotyczące natury badanych paliw.

S t r e s z c z e n i e

Zastosowano do badania reakcyjności koksu aparat W. Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o i B. R o g i służący do oznaczania punktu zapłonienia węgli technicznych. Zbadano koks wysoko temperaturowy i półkoks z węgla kamiennego oraz półkoks z torfu. Na podstawie otrzymanych wyników podano absolutną szybkość reakcji badanych materiałów z tlenem w zależności od temperatury.

SUMMARY.

The apparatus of Ś w i ę t o s ł a w s k i and R o g a for determining the ignition point of technical coals has beed applied to the investigation of the reactivity of coke. The high temperature coke and semi-coke from bituminous coal and semi-coke from peat have been tested. The relation between the absolute rate of reaction of the tested materials with oxygen with respect to the temperature has been shown.

Miano stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin. III.

Le titre des graisses solides et de leurs mélanges. III.

ADAM KOSS

Zakład Technologii Środków Lekarskich Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Kierownik Zakładu prof. inż. ADAM KOSS

Nadeszło 15 października 1938

W artykule II[1]) była mowa o mianie mieszanin: X%*A*+Y%*B* stałych tłuszczów zwierzęcych, jeśli *B* jest składnikiem wyżej krzepnącym. Wówczas stwierdzono na przykładach, że: 1° miano według F i n k e n e r a (*F*) jest niższe i dokładniejsze od miana według Ż u k o w a (*Ż*) oraz W o l f b a e u r a (*W*), 2° miano tych mieszanin (*A*+*B*) nie jest zjawiskiem addytywnym, 3° miana jednych mieszanin wykazują przy pewnej proporcji składników (*A* + *B*) znaczne obniżenie („punkt najniższości"), miana innych— także podwyższenie („punkt najwyższości") w stosunku do mian sąsiadujących. Ponad to wyrażono pogląd, że:1° punkt najniższości tych mieszanin może być uważany za punkt eutektyczny mieszaniny wolnych kwasów tłuszczowych stearowego i palmitowego w stosunku 1:1, i że w tym punkcie powstaje t.zw. „kwas eutektyczny" $C_{18}H_{36}O_2.C_{16}H_{32}O_2$, czyli antropinowy lub daturowy (dawniejszy kwas margarynowy), 2° w przypadku punktu najwyższości tworzy się ewentualnie roztwór stały, lub nietrwały, w pewnych warunkach związek chemiczny w myśl równania:

$$C_{18}H_{36}O_2+C_{16}H_{32}O_2 \rightarrow 2\ C_{17}H_{34}O_2$$

Ponieważ jednak w badanych dotychczas mieszaninach X%*A*+Y%*B* zawartość wyżej krzepnącego składnika *B* zmieniała się co 10%, przeto zaobserwowane punkty najniższości i najwyższości mogły nie odtwarzać całokształtu zjawiska. Zachodziła więc konieczność bardziej szczegółowego zbadania zmian cieplnych w pobliżu tych charakterystycznych punktów, mianowicie przez wprowadzenie do mieszaniny *A*+*B* składnika *B* w odstępach co 5%—co 1%. To właśnie stanowi treść niniejszej pracy.

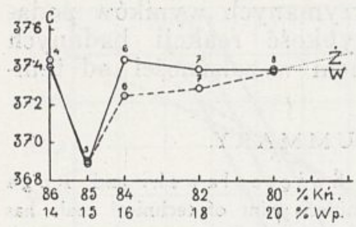
C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a.

Badania wykonano z tym samym materiałem, o którym mowa w artykule poprzednim (II). Materiał ten przechowywano w szczelnie zamkniętych kamionkowych, polewanych naczyniach, w chłodnym miejscu—celem zahamowania wszelkich mogących nastąpić zmian; wydzielanie wolnych kwasów z mydeł (w tej postaci przechowywano kwasy tłuszczowe) miało miejsce bezpośrednio przed oznaczeniem miana.

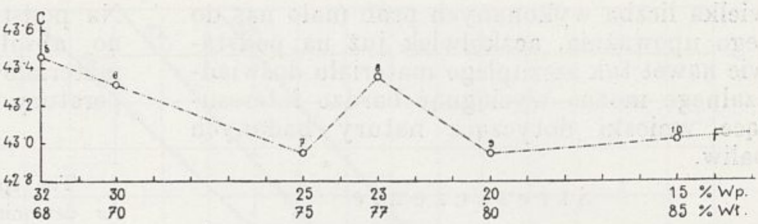
Doświadczenia, opisane w niniejszym artykule obejmują pewne odcinki następujących mieszanin kwasów, wydzielonych z tłuszczów: 1° końskiego (Kń)—wieprzowego (Wp), 2° wieprzowego (Wp)—wołowego (Wł), 3° wieprzowego (Wp),—baraniego (Br), 4° kozłowego (Kz)—baraniego (Br), 5° wołowego (Wł)—kozłowego (Kz).

Niestety, na całkowite rozwinięcie pewnych szczegółów, związanych z tym mało dotychczas zbadanym zagadnieniem miana, nie starczyło pierwotnego materiału, wprowadzenie zaś do tych badań nowego surowca (tego samego rodzaju) dałoby wyniki zawodne: tłuszcz zwierzęcy ma skład ilościowy,

[1]) Przemysł chem. 19 139, (1935).



Rycina 1.



Rycina 2.

zależny od takich warunków, jak pasza, pora roku, wiek zwierzęcia itp.

Wyniki odnośnych oznaczeń zebrano w pięciu tablicach, których układ jest taki sam, jak tablic w przytaczanym już artykule II. Otrzymane miano pozorne korygowano według zwykłego wzoru na ochłodzenie[2]). Liczby, odpowiadające najniższości względnie najwyższości, są wydrukowane tłustym drukiem; przy powtarzaniu się takich liczb na przemian powstają wahania temperatury. Liczby te przedstawiono również na rycinach w układzie współrzędnych; na osi odciętych znajduje się skład procentowy mieszanin, na osi rzędnych—odpowiednie temperatury krzepnięcia; skala rycin jest następująca: 0,5 cm na osi odciętych odpowiada 1%-wi mieszaniny, 0,5 cm na osi rzędnych 0,2°.

TABLICA 1

Tłuszcze: koński i wieprzowy

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Żukow		Wolfbauer	
	Kń	Wp	miano w C°	min.	miano w C°	min.
1	92	8	38,07	3	37,99	4
2	90	10	37,55	3	37,54	3
3	88	12	37,48	4	37,54	4
4	86	14	37,40	4	37,44	4
5	85	15	**36,90**	3	**36,89**	3
6	84	16	37,25	4	**37,44**	3
7	82	18	37,29	3	**37,39**	3
8	80	20	37,38	4	37,39	3
9	75	25	37,59	4	**37,65**	3
10	70	30	37,65	4	**37,43**	3
11	68	32	38,01	4	38,13	3

TABLICA 2

Tłuszcze: wieprzowy i wołowy

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener		Żukow		Wolfbauer	
	Wp	Wł	miano w C°	min.	miano w C°	min.	miano w C°	min.
1	45	55	42,97	5	43,76	4	44,40	4
2	40	60	43,11	6	43,84	3	44,52	3
3	37	63	43,20	5	43,94	3	44,56	3
4	35	65	43,31	5	44,00	3	44,59	3
5	32	68	**43,46**	5	43,99	3	44,63	2
6	30	70	43,31	5	44,07	3	44,75	2
7	25	75	**42,95**	5	44,19	3	44,80	3
8	23	77	**43,35**	5	44,19	3	44,83	2
9	20	80	**42,95**	5	44,39	3	44,92	2
10	15	85	43,02	5	44,53	3	45,03	3

[2]) Przemysł chem. **19.** 75 (1935).

TABLICA 3

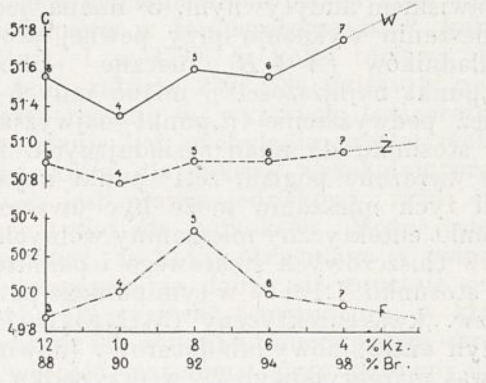
Tłuszcze: wieprzowy i barani

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener		Żukow		Wolfbauer	
	Wp	Br	miano w C°	min.	miano w C°	min.	miano w C°	min.
1	50	50	44,88	8	45,91	4	46,46	3
2	46	54	45,04	4	46,33	3	46,72	2
3	42	58	45,49	4	46,71	3	47,26	3
4	40	60	45,68	8	47,02	4	47,43	3
5	36	64	46,10	8	47,46	3	47,76	3
6	32	68	46,58	8	47,96	3	48,26	2

TABLICA 4

Tłuszcze: kozłowy i barani

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener		Żukow		Wolfbauer	
	Kz	Br	miano w C°	min.	miano w C°	min.	miano w C°	min.
1	20	80	48,41	4	50,55	3	50,87	2
2	16	84	49,41	6	50,73	3	50,94	2
3	12	88	49,87	5	**50,90**	2	**51,56**	2
4	10	90	50,01	5	**50,79**	3	**51,35**	2
5	8	92	**50,34**	5	50,91	3	**51,60**	3
6	6	94	50,00	5	50,91	3	**51,56**	2
7	4	96	49,94	5	50,96	4	51,76	2



Rycina 3.

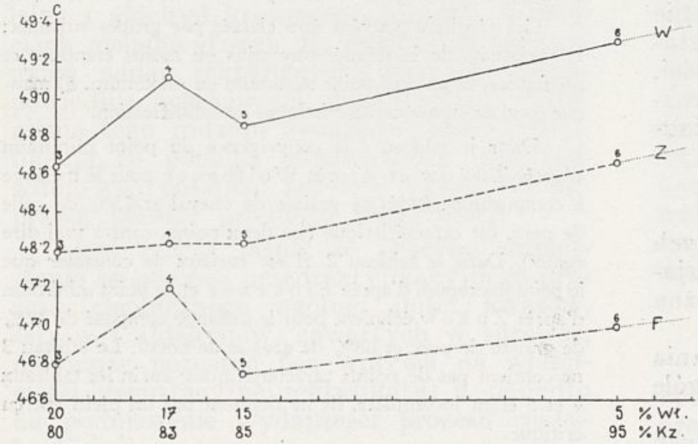
TABLICA 5

Tłuszcze: wołowy i kozłowy

Ozn. Nn.	Skł. miesz. w %		Finkener		Żukow		Wolfbauer	
	Wł	Kz	miano w C°	min.	miano w C°	min.	miano w C°	min.
1	35	65	46,16	7	47,39	3	47,99	2
2	25	75	46,26	5	47,86	3	48,36	2
3	20	80	46,79	7	48,18	4	48,64	2
4	17	83	**47,19**	5	48,23	4	**49,12**	3
5	15	85	**46,74**	8	48,23	4	**48,86**	2
6	5	95	46,99	7	48,67	3	49,31	2

Otrzymane wyniki wykazują znaczną różnorodność zjawisk i dadzą się podzielić na trzy grupy, mianowicie obejmujące: 1-⁰ wahania temperatury mniej lub więcej rozległe i głębokie (tablica 1, *W*; tablica 2, *F*; tablica 4, *Ż*, *W*; tablica 5, *F*, *W*.), 2-⁰ tylko jeden punkt najniższości (tablica 1 i 2, *Ż*) względnie najwyższości (tablica 4, *F*), 3-⁰ zupełny brak jakichkolwiek charakterystycznych punktów (tablica 2 *W*; tablica 3, *F*, *Ż*, *W*; tablica 5, *Ż*).

Analiza tych wyników jest narazie dosyć trudna. Można oczywiście przyjąć, że za-



Rycina 4.

obserwowane dla metody Żukowa i Wolfbauera wahania temperatury są wprost skutkiem wymiany ciepła z otoczeniem, ciepła równoważnego pracy mechanicznej, zużytej na skłócanie (tablica 4, *Ż*) względnie mieszanie (tablica 1, 4, 5, *W*.) kwasów; będzie to najprostsze wyjście z sytuacji. Jednak przy takim założeniu pozostaną niewyjaśnione: wahania temperatury dla metody Finkenera (tablica 2, 5), brak tych wahań w dwóch przypadkach dla metody Żukowa (tablica 1, 2) i otrzymanie zamiast nich dwóch punktów najniższości, wreszcie—równoczesny brak jakiegokolwiek punktu charaktestycznego dla metody Żukowa (tablica 3, 5) i Wolfbauera (tablica 2, 3).

Nie mniejszą uwagę zwracają następujące fakty: 1-⁰ w tablicy 1 punkty najniższości według Żukowa (36,90) i Wolfbauera (36,89) przypadają dla mieszaniny o składzie 85% Kń+15% Wp (ozn. nr. 5), i jest przy tym charakterystyczne, że oba one są właściwie równe, 2-⁰ w tablicy 2 punkt najwyższości według Finkenera (43,46) i punkt najniższości według Żukowa (43,99) przypadają dla jednej i tej samej mieszaniny o składzie 32% Wp+68%Wł (ozn. nr. 5), 3-⁰ w tablicy 3 brak wszelkich punktów charakterystycznych, i właśnie to zjawisko jest trudne do wytłumaczenia przy posiadanym obecnie materiale doświadczalnym.

Tablica 4 i 5 nie dają, jako niekompletne, pełnego obrazu zależności między procentowym składem mieszaniny, wysokością miana itp.; z pośród cyfr obydwóch tych tablic konkretny jest tylko punkt najwyższości według Finkenera w tablicy 4 (ozn. nr. 5), wynoszący 50,34 dla mieszaniny 8% Kz+ +92% Br; z innych cyfr, prócz oczywiście oznaczeń tablicy 5 według Żukowa, nie można wyciągnąć wniosków wobec wzrostu ostatniej pozycji tablicy 4 (*Ż*, *W*, ozn. nr. 7) i tablicy 5 (*F*, *W*, ozn. nr. 6).

Przytoczone w niniejszym artykule odchylenia w stosunku do wszystkich trzech metod wskazują, że kwestia miana takich mieszanin jest zagadnieniem bardziej złożonym, niż o tym można było wnioskować na podstawie badań poprzednich i danych literatury. W każdym razie odchylenia te nie są skutkiem jedynie i wyłącznie wymiany ciepła. Wyświetlenie tego zagadnienia może nastąpić po zbadaniu kryształów, tworzących się w punktach najniższości (eutektyk) i najwyższości (stały roztwór, nietrwały związek chemiczny). Badania mikroskopowe i rentgenologiczne będą dalszym ciągiem niniejszej pracy.

Opisane w niniejszym artykule doświadczenia wykonał z precyzją st. asystent m g r. W a c ł a w W r o n a.

S t r e s z c z e n i e.

Artykuł jest dalszym ciągiem badań z zakresu miana mieszaniny stałych tłuszczów zwierzęcych X%*A*+Y%*B*, w której *B* jest składnikiem wyżej krzepnącym.

Poprzedni sposób postępowania, w myśl którego zawartość składnika *B* zmieniała się co 10%, został uznany za nie prowadzący do odtworzenia całokształtu zjawiska. Zachodziła więc konieczność bardziej szczegółowego zbadania temperatur krzepnięcia itp. w pobliżu zaobserwowanych punktów najniższości i najwyższości, np. przy dodatku składnika *B*, zmieniającym się w granicach od 5% do 1%.

Oznaczenia wykonano z tym samym materiałem, co i poprzednie; niestety, nie starczyło go na całkowite rozwinięcie pewnych szczegółów, związanych z zagadnieniem miana, a wprowadzenie w tym miejscu surowca nowego, nawet tego samego rodzaju, nie dałoby liczb miarodajnych. Osiągnięte wyniki umieszczono w pięciu tablicach, zbudowanych tak samo, jak podane w artykule II.

Otrzymano obraz, który da się ująć w trzy następujące grupy: 1) wahania temperatury mniej lub więcej rozległe i głębokie, 2) tylko jeden punkt najniższości względnie najwyższości, 3) zupełny brak charakterystycznych cech krzepnięcia.

Jest znamienna zbieżność w tablicy 1 punktu najniższości według Żukowa i według Wolfbauera dla mieszaniny o składzie 85% Kń + 15% Wp (oba punkty są właściwie równe). Także jest ciekawe w tablicy 2, że punkt najwyższości według Finkenera i punkt najniższości według Żukowa przypadają dla mieszaniny o składzie 32% Wp+ +68% Wł. Tablica 3 nie zawiera punktów charakterystycznych, wreszcie tablica 4 i 5 nie dają pełnego krytycznego obrazu ze względu na swoją niekompletność.

Osiągnięte wyniki wskazują, że zjawisko o którym mowa jest bardziej złożone, niż można było sądzić pierwotnie. Dalsze wyjaśnienie tej sprawy jest związane z badaniem kryształów w punktach najniższości i najwyższości. Odnośne badania mikroskopowe zostały rozpoczęte po czym będą wykonane doświadczenia rentgenologiczne.

Wnioski.

1. Miano mieszaniny tłuszczów stałych przy bliższym badaniu występują jako zjawisko bardziej złożone, niż o tym można było początkowo sądzić.
2. Dowodem tej złożoności są wahania temperatur albo brak jakichkolwiek w ogóle punktów charakterystycznych.
3. Wyświetlenie powodów wymienionych anomalij może nastąpić po mikroskopowym i ewentualnie rentgenologicznym zbadaniu krystalicznych mieszanin.

RÉSUMÉ.

L'article présent expose la suite (III) des recherches[1]) sur le „titre" des mélanges X%*A*—Y%*B* de graisses solides animales. *B* désigne le composant moins fascilement fusible.

Au début des recherches on faisait varier la teneur du mélange en *B* par intervalles de 10%. Les résultats obtenus de cette manière ne reproduisaient pas l'ensemble du phénomène étudié avec une clareté suffisante. Il a donc fallu examiner plus en détail les temperatures de solidification du mélange dans le voisinage des points minimum et maximum observés, avec des quantités de *B* modifiées dans les limites de 5 à 1%.

Les essais ont été executés avec les substances qui restaient des études précedentes. Malheureusement leur quantité ne suffit pas à un développement complet de certains détails relatifs au problème du „titre". Afin d'éviter des erreurs possibles, on a préféré ne pas combler ces lacunes an faisant emploi de portions nouvelles de graisses, quoique du même genre. Les résultats sont représentés dans 5 tableaux, analogues à ceux de l'article publié antérieurement (II).

Ces résultats peuvent être classés par grupes suivants: 1) variations de la température plus ou moins étendues et profondes, 2) un seul point minimum ou maximum, 3) manque total de signes caractéristiques de solidification.

Dans le tableau 1 la convergence du point minimum d'après Żukow et d'après Wolfbauer pour le mélange à composition: 85% de graisse de cheval et 15% de celle de porc, est caractéristique (les deux points sont à vrai dire égaux). Dans le tableau 2, il est curieux de constater que le point maximum d'aprés Finkener et le point minimum d'après Żukow échoient pour le mélange composé de 32% de graisse de porc et 68% de graisse de boeuf. Le tableau 3 ne contient pas de points caractéristiques; enfin les tableaux 4 et 5 étant incomplets, ils ne donnent pas un plein aperçu critique.

Des resultats obtenus il suit que le phénomène en question est plus compliqué qu'on aurait pu le supposer tout d'abord. Un examen minutieux des cristaux dans les points minimum et maximum pourra fournir sans doute des détails supplémentaires. Des études microscopiques relatives ont été commencées. Elles feront ainsi que des photographies aux rayons X, l'objet de la suite de ce travail.

Institut de Technologie Chimique des Médicaments
de l'Université Józef Piłsudski à Varsovie.
Directeur: prof. ing. Adam Koss

Varsovie, octobre 1938.

Chemiczne oczyszczanie surówki spirytusowej przed rektyfikacją

La purification chimique de l'alcool brut avant son raffinage

Inż. J. KRZYŻANOWSKI
Biuro Badań Dyrekcji Państwowego Monopolu Spirytusowego

Nadeszło 15 października 1938.

Wstęp.

Spirytus surowy zawiera liczne uboczne produkty fermentacji, wywierające ujemny wpływ na jakość i wydajność rektyfikatu oraz na szybkość procesu rektyfikacyjnego. Zanieczyszczenia występujące w spirytusie surowym dzielą się na następujące zasadnicze grupy: kwasy, estry, aldehydy i fuzle.

Chemiczna kontrola wyjściowego oraz końcowego produktu rektyfikacji określa zanieczyszczenia grupowo, według podanego schematu, wyrażając je w g dominującego w danej grupie składnika na litr alkoholu absolutnego.

Szereg zanieczyszczeń znajduje się poza tymi grupami. Należą do nich: metanol,

aminy, ketony, związki nienasycone, związki siarki i inne. Występują one jednak w ilościach, których analityczne oznaczenie nastręcza znaczne trudności, przeto kontroli chemicznej nie podlegają.

Wymienione grupy związków składają się z szeregu indywiduów chemicznych, różniących się w bardzo znacznym stopniu swymi właściwościami fizyczno-chemicznymi, ale w procesie rektyfikacji bardzo trudno i niecałkowicie oddzielają się one od etanolu. Do takich związków należą: aldehyd octowy, kwas octowy, metanol i inne. Niektóre z nich np. związki nienasycone, jak akroleina i aldehyd krotonowy, zawarte w ilościach nieuchwytnych dla analizy chemicznej mogą nadać rektyfikatowi zupełnie nieodpowiednie właściwości degustacyjne. Utlenienie tego rodzaju związków przed rektyfikacją za pomocą odpowiednich procesów winno więc posiadać znaczny wpływ na poprawę jakości produktu rektyfikacji.

Jest rzeczą jasną, że znaczne zmniejszenie za pomocą przedrektyfikacyjnego procesu chemicznego ogólnej ilości kwasów, estrów i aldehydów, zawartych w surówce, nie może pozostać bez wpływu na właściwości degustacyjne rektyfikatu, a ponadto na podniesienie wydajności procesu rektykacji.

Do przedrektyfikacyjnego chemicznego oczyszczania surówki stosowany jest nadmangian potasowy i ług sodowy. Uszlachetniające działanie tych środków pozwała na znaczne zmniejszenie zawartości kwasów i estrów w surówce spirytusowej oraz wpływa na podniesienie jakości rektyfikatu.

Ujemną stroną tego procesu jest wytwarzanie szlamu tlenków manganu nie tylko w rozcieńczaczach, w których surówka jest uszlachetniana, ale także w kubach i na wężownicach aparatów periodycznych. W przypadku bowiem stosowania dobić odczynniki uszlachetniające wprowadza się bezpośrednio do kuba.

W pracy niniejszej zbadano w skali laboratoryjnej warunki i efekt analityczny oczyszczania surówki ziemniaczanej za pomocą nadtlenku sodu oraz wpływ tego procesu na jakość rektyfikatu.

W analogiczny sposób przeprowadzono drugą serię badań, o charakterze porównawczym, używając jako środków do chemicznego uszlachetniania—$KMnO_4$ i NaOH.

Metodyka badań.

Surówkę użytą do badań analizowano, rozcieńczano wodą destylowaną do 50°, a następnie poddawano ją rektyfikacji na 20-półkowej kolumnie szklanej, odbierając 8 frakcji, każdą o objętości wynoszącej 5% nabicia.

Rektyfikację prowadzono z szybkością 60 kropli na minutę. Poszczególne frakcje analizowano, oznaczjąc ich moc, zawartość aldehydów, kwasów i estrów oraz właściwości degustacyjne czterech frakcji środkowych.

Tę samą surówkę, rozcieńczoną do 50°, poddawano różnym sposobom przedrektyfikacyjnego oczyszczania. Po czym analizowano ją i oznaczano efekt tego procesu, wyrażając go ilościowo, jako zmianę zawartości aldehydów, kwasów i estrów. W ten sposób ustalono optymalne warunki przedrektyfikacyjnego oczyszczania dla każdej serii badań.

Oczyszczaną w optymalnych warunkach surówkę rektyfikowano na tej samej kolumnie z tą samą szybkością, wynoszącą 60 kropel na minutę, odbierając również 8 równych frakcji o łącznej objętości wynoszącej 40% nabicia. Wszystkie frakcje analizowano, a 4 frakcje środkowe degustowano, porównując uzyskane wyniki z rezultatami otrzymanymi dla surówki nie oczyszczonej.

Część doświadczalna.

Do chemicznego oczyszczania surówki spirytusowej zastosowano 1% roztwór $KMnO_4$ oraz 1% roztwór Na_2O_2. Całość badań została podzielona na trzy grupy.

I grupa obejmuje doświadczenia, przeprowadzone z roztworem nadtlenku sodu,

II doświadczenia z roztworem $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym,

III doświadczenia z tym samym roztworem $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym.

Środowisko kwaśne reakcji utlenienia za pomocą nadmianganianu potasu uwarunkowane było własną kwasowością surówki. Środowisko alkaliczne wytwarzano przez dododanie takiej ilości ługu sodowego, która powodowała zachowanie lekkiej alkaliczności surówki aż do ukończenia procesu utlenienia w badanych warunkach fizycznych.

Ustalono następujące zmienne parametry dla wszystkich grup doświadczeń:

Dawkę nadtlenku zmieniano od 20—200 mg; nadmanganianu— od 20—180 mg na 1 100° surówki. Dodatek środka utleniającego wlewano do surówki skłócanej powietrzem, powodując w ten sposób natychmiastowe wymieszanie reagentów. Czas skłócania wynosił dla doświadczeń wszystkich grup 15 minut. Proces utlenienia zarówno nadtlenkiem sodu jak również i nadmianganianem potasu przeprowadzono w temperaturze 25, 45 i 60°.

Aparatura do tego procesu składała się z okrągłodennej kolby szklanej, zaopatrzonej w bełkotkę do powietrza, termometr i 6-kulkową chłodnicę zwrotną. Powietrze

doprowadzano do surówki poprzez płuczkę z 40% KOH.

Do badań użyto surówki ziemniaczanej, której analiza dała wyniki podane w tablicy 1.

TABLICA 1.

Wygląd zewnętrzny	ciecz bezbarwna, klarowna
Moc w % obj.	92,0
Aldehydy (jako CH_3COH)	0,08 g/l alk. abs
Kwasy (jako CH_3COOH)	0,02 „ „ „
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	0,33 „ „ „
Fuzlu (jako $C_5H_{11}OH$)	3,00 „ „ „

Oczyszczanie surówki za pomocą nadtlenku sodu.

W tablicy 2 podano wyniki badań wpływu nadtlenku sodu na analityczny efekt oczyszczania surówki.

Badania te wykazały, że proces skłócania surówki z roztworem nadtlenku sodu w temperaturze ok. 25°, nie powoduje aż do dawki 140 mg/l 100° surówki większej zmiany zawartości aldehydów (wykres na rycinie 1). Jedynie przy użyciu 40 mg dawki nadtlenku ilość aldehydów uległa zmniejszeniu z 80 do 60 mg. Zwiększenie dawki nadtlenku ponad 140 mg/l wywołuje wzrost zawartości aldehydów.

Od 40—120 mg dawki nadtlenku odczyn surówki, zawierającej, jak wskazuje tablica 1, 20 mg kwasów i 330 mg estrów, poddanej po ukończeniu procesu utleniania 30-minutowemu gotowaniu pod chłodnicą zwrotną, staje się obojętny. Dalsze zwiększanie dawki powoduje w tych samych warunkach zalkalizowanie surówki. Tak np. jeżeli dawka nadtlenku wynosi 140 mg, to alkaliczność surówki po 30-minutowym gotowaniu wynosi ok. 8 mg NaOH, a zawartość estrów wynosi w tych warunkach jeszcze ok. 60 mg/l 100° surówki.

Zawartość estrów ulega pod wpływem działania nadtlenku zmniejszeniu (wykres 2), przy czym, uwzględniając ilość alkalii niezbędną do zobojętnienia kwasów, zmniejszenie to jest w przybliżeniu stechiometryczne do ilości NaOH, powstałego z dodanego do surówki nadtlenku.

Podwyższenie temperatury procesu do 45° zmienia przebieg procesów utlenienia w taki sposób, że przy najodpowiedniejszej dawce nadtlenku, wynoszącej 140 mg/l, zawartość aldehydów ulega zmniejszeniu z 80—60 mg/l. Dalszy wzrost temperatury reakcji nie jest już, z punktu widzenia zawartości aldehydów, korzystny dla procesu oczyszczania.

Czas trwania reakcji utleniania 50° surówki 140 mg dawką nadtlenku wynosi w temperaturze 25° ok. 10 minut. W temperaturze 45° czas ten jest jeszcze krótszy. Dane te określono, przeprowadzając badania

TABLICA 2.

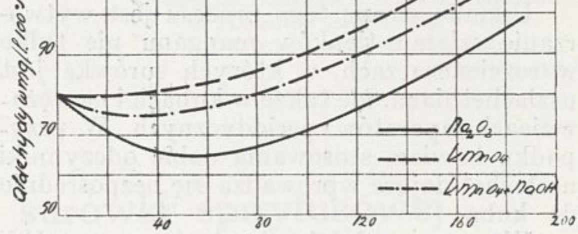
Wpływ Na_2O_2 na zawartość niektórych składników ubocznych w surówce. Czas skłócania powietrzem: 15 min.

Nr próby	Temp.	Na_2O_2	Kwasy (jako CH_3COOH)	Alkalicz. (jako NaOH)	Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	Aldehydy (jako CH_3CHO)
		w mg/l 100° surówki				
1		20	12	—	286	70
2		40	obojęt.	—	211	60
3		60	„	—	194	70
4		80	„	—	158	70
5	25	100	„	—	132	75
6		120	„	—	88	80
7		140	„	8	62	80
8		160	„	20	52	90
9		180	„	24	35	100
10		200	„	32	35	100
11	45	140	„	12	62	60
12	60	140	„	8	68	60

jakościowe oczyszczanej surówki na zawartość w niej H_2O_2 za pomocą roztworu kwasu tytanowego w kwasie siarkowym

Oczyszczanie surówki za pomocą nadmanganianu potasu. a) Badania wykonane w środowisku kwaśnym.

Środowisko kwaśne reakcji uwarunkowane było tutaj własną kwasowością surówki, wynoszącą, jak wskazuje tablica 1, 20mg/l 100° surówki. Wyniki doświadczeń ilustruje tablica 3.



Rycina 1.

Rezultaty te wskazują, że proces oczyszczania, przeprowadzony w temperaturze ok. 25°, powoduje wzrost zawartości aldehydów wraz ze wzrostem ilości dodanego $KMnO_4$ (wykres 1). Przyrost ten, początkowo niezbyt wielki, zaznacza się w większym stopniu po przekroczeniu 100 mg dawki $KMnO_4$.

Najodpowiedniejsza dawka, wynosząca 100 mg/l 100° powoduje w zwykłej temperaturze skłócania zmniejszenie ilości kwasów z 20 do 6 mg oraz estrów z 330 do 280 mg na litr 100° surówki.

W tych warunkach po ukończeniu pro-

cesu uszlachetniania surówka staje się, praktycznie biorąc, obojętna.

Podwyższenie temperatury procesu nie powoduje większego zmniejszenia ubocznych składników surówki. Natomiast czas koagulacji powstających w tym procesie tlenków manganu zostaje dość znacznie skrócony.

Związki manganu po ukończeniu skłócania surówki z $KMnO_4$ tworzą z nią zupełnie klarowny żółtoczerwony roztwór i ulegają koagulacji dopiero po upływie dłuższego czasu. Mianowicie osad, powstały ze 100 mg dawki $KMnO_4$, ulega koagulacji — jeżeli proces skłócania surówki z $KMnO_4$ odbywa się w temperaturze 25° — po upływie ok. 2,5 dnia. Czas ten skraca się prawie do połowy, jeżeli proces utleniania przeprowadzony zostanie w 45°. W surówce rozcieńczonej zwykłą wodą koagulacja następuje po upływie kilku godzin.

TABLICA 3.

Wpływ $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym na zawartość niektórych składników ubocznych w surówce. Czas skłócania powietrzem 15 min.

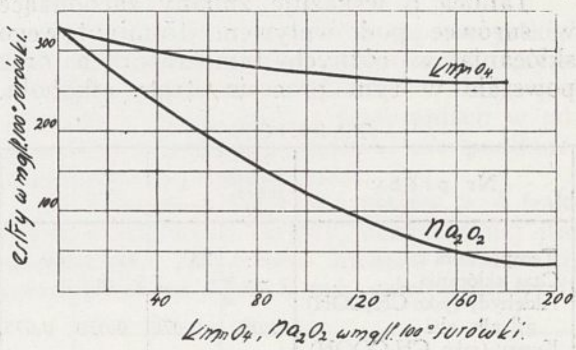
Nr próby	Temp.	$KMnO_4$	Kwasy (jako CH_3COOH)	Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	Aldehydy (jako CH_3COH)
		mg/l 100° surówki			
1		20	8	326	80
2		40	9	300	85
3		60	9	300	85
4		80	6	290	90
5	25	100	6	280	95
6		120	6	280	95
7		140	6	270	100
9		180	6	255	120
10	45	100	6	290	95
11	60	100	6	272	90

b) Badania wykonane w środowisku alkalicznym.

Wytworzenie i utrzymanie alkalicznego środowiska reakcji utleniania za pomocą $KMnO_4$ zależy od zawartości w surówce kwasów i estrów oraz od temperatury procesu. Stwierdzono, że dodanie do badanej surówki — zawierającej 330 mg estrów i 20 mg kwasów — 100 mg NaOH na litr 100° powoduje po 15-minutowym skłócaniu jej alkaliczność wynoszącą ok. 50 mg. NaOH na litr. Surówka o takiej alkaliczności dopiero po 30-minutowym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną staje się obojętną wobec fenoloftaleiny. W zbadanych granicach temperatury taka dawka ługu była wystarczająca do zachowania alkaliczności surówki, aż do ukończenia procesu utleniania we wszystkich doświadczeniach tej grupy badań.

Wyniki doświadczeń, zestawione w tablicy 4, wskazują, że skłócanie surówki z dodatkiem $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym nie powoduje w niej wzrostu ilości aldehydów, aż do 100 mg dawki $KMnO_4$. Dopiero przekroczenie tej dawki powoduje przyrost ich zawartości (wykres 1).

Zmniejszenie zawartości estrów, w porównaniu z wynikami uzyskanymi z $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym, jest niższe, aniżeli by to wynikało z ilości dodanego NaOH. W rozpatrywanych bowiem warunkach mogą powstawać manganiny alkaliczne (wykres 2).



Rycina 2.

TABLICA 4.

Wpływ $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym na zawartość niektórych składników ubocznych w surówce. Czas skłócania powietrzem: 15 min.

Nr próby	Temp.	$KMnO_4$	Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	Aldehydy (jako CH_3COH)
		mg/l 100° surówki		
1		—	159	60
2		20	159	75
3		40	150	75
4		60	167	80
5	25	80	167	85
6		100	167	85
7		120	175	90
8		140	175	90
9		160	175	100
10		180	167	110
11	45	100	167	70
12	60	100	159	70

W środowisku alkalicznym koagulacja osadu powstałego z $KMnO_4$ następuje szybciej aniżeli w środowisku „kwaśnym". Jeżeli proces skłócania surówki z $KMnO_4$ prowadzić w zwykłej temperaturze w ciągu 15 minut, to żole związków manganu koagulują się po upływie ok. 2 dni.

Podwyższenie temperatury procesu do 45° powoduje skrócenie czasu koagulacji do ok. 1,5 doby. Stwierdzono, że czas koagulacji osadu jest różny dla różnych surówek. Koagulacja osadu w trzech róż-

nych próbkach surówek ziemniaczanych, których oczyszczanie przeprowadzono w tych samych, optymalnych warunkach, trwała od 1,5 do 3 dni. Przy czym dwie równoległe próby, wykonane z tą samą surówką dały również pod tym względem wyniki różniące się o kilka godzin.

W tej samej surówce, rozcieńczonej zwykłą wodą, czas koagulacji jest również krótszy, niż w środowisku „kwaśnym" i zależy od twardości i utlenialności wody. Obecność w surówce, uprzednio wytworzonego osadu, skraca ten czas jeszcze bardziej.

Tablica 5 wskazuje zmiany zachodzące w surówce pod wpływem 15-minutowego skłócania w różnych temperaturach oraz powstałe w tym procesie straty alkoholu.

TABLICA 5.

Nr próby	nie poddana skłócaniu	1	2	3
Temperatura	—	25	45	60
Czas skłócania	—	15 min.		
Aldehydy (jako CH_3COH) g/l alk. abs.	0,08	0,070	0,070	0,075
Kwasy (jako CH_3COOH) g/l alk. abs.	0,020	0,016	0,013	0,016
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) g/l alk. abs.	0,330	0,308	0,290	0,290
Straty alk. w % obj.	—	0,1	0,1	0,15

Wpływ chemicznego oczyszczania surówki na jakość rektyfikatu.

Wychodząc z założenia, że im lepszy jest produkt wyjściowy rektyfikacji, tym wyższej jakości jest rektyfikat, nie poddawano rektyfikacji wszystkich prób, objętych tablicami 2, 3 i 4, a tylko oczyszczone w wypośredniczonych w omówiony już sposób warunkach optymalnych. We wszystkich więc próbach poddanych rektyfikacji oczyszczanie surówki polegało na 15-minutowym skłócaniu jej w temperaturze 45° z odpowiednią dawką środka utleniającego. Dawka $KMnO_4$ wynosiła 100 mg, dawka zaś nadtlenku—140 mg; do wytworzenia alkalicznego środowiska reakcji utleniania za pomocą $KMnO_4$ użyto 100 mg NaOH — wszystko to liczone na litr 100° surówki. W tej części badań przeprowadzono równoległe doświadczenia z trzema różnymi surówkami ziemniaczanymi, których analiza dała wyniki podane w tablicy 6. Surówka

TABLICA 6.

Nazwa surówki	*A*	*B*	*C*
Wygląd zewnętrzny	klarowne, bezbarwne ciecze		
Moc w % obj.	92,0	92,1	92,0
Aldehydy (jako CH_3COH) g/l alk. abs.	0,08	0,07	0,06
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) „ „ „	0,330	0,315	0,359
Kwasy (jako CH_3COOH) „ „ „	0,020	0,026	0,026
Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$) „ „ „	3,00	3,25	4,00

oznaczona literą *A* użyta była w poprzednich seriach doświadczeń.

Surówkę oczyszczoną poddano rektyfikacji na 20-półkowej kolumience, odbierając z każdej próby po 8 frakcji o łącznej objętości, wynoszącej 40% nabicia. Objętość poszczególnych frakcji wynosiła więc 5% nabicia. W identycznych warunkach przeprowadzono rektyfikacje, a następnie analizy poszczególnych frakcji, otrzymanych z surówki, nie poddanej przedrektyfikacyjnemu oczyszczaniu.

Różnice jakości odpowiadających sobie frakcji z obu odpędów dały już zupełnie konkretną ocenę efektu oszyszczania.

Wyniki z badań zestawiono w tablicy 7. Wykres na rycinie 3 charakteryzuje spadek zawartości aldehydów, a wykres 4—spadek zawartości estrów w 4 frakcjach środkowych.

W zestawieniu i na wykresach przyjęto następujące oznaczenia:

a — oznacza surówkę, nie poddaną przedrektyfikacyjnemu oczyszczaniu,

b — surówkę, oczyszczoną za pomocą $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym,

c — surówkę, oczyszczoną za pomocą $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym,

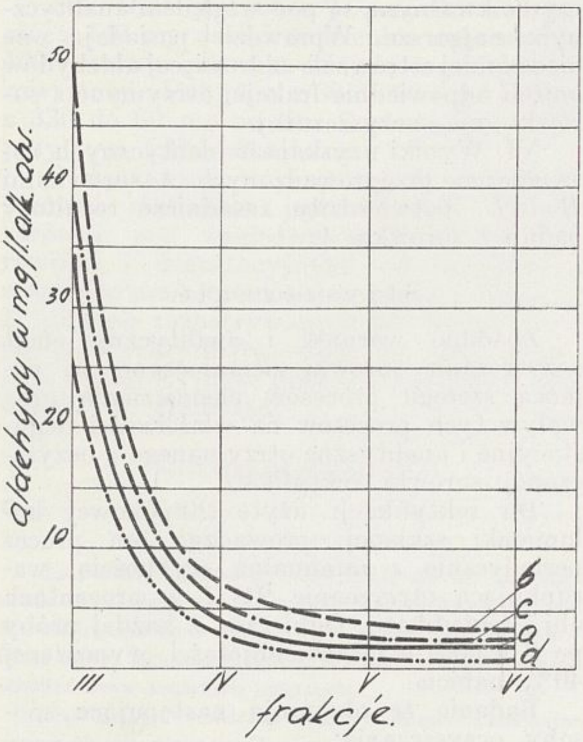
d — surówkę, oczyszczoną za pomocą Na_2O_2.

TABLICA 7.
Analiza poszczególnych frakcji

Rodzaj prób	*a*	*b*	*c*	*d*	Rodzaj prób	Kwasy (jako CH_3COOH)				Rodzaj prób	Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)				Rodzaj prób	Aldehydy (jako CH_3COH)			
nr frakcji	Moc w % objęt.:				nr frakcji	w mg/litr alk. abs				nr frakcji	w mg/litr alk. abs.				nr frakcji	w mg/litr alk. abs.			
1	93,9	94,0	94,0	93,8	1	13	13	10	6	1	918	780	562	397	1	640	800	700	550
2	94,3	94,2	94,3	94,3	1	13	13	13	6	2	531	475	215	65	2	110	140	110	90
3	94,3	94,4	94,6	94,3	3	9	10	13	6	3	205	165	84	37	3	35	50	40	25
4	94,1	94,2	94,5	94,3	4	26	13	13	9	4	165	120	65	28	4	4	6	5	3
5	94,3	94,2	94,3	94,4	5	31	13	13	9	5	100	70	55	28	5	2	5	4	1
6	94,8	94,3	94,4	94,2	6	28	10	13	9	6	65	56	47	28	6	2	2	2	1
7	93,9	94,1	94,3	94,0	7	9	10	10	9	7	56	56	47	33	7	3	2	3	2
8	94,3	91,0	94,3	93,0	8	26	10	10	13	8	75	60	37	38	8	3	1	2	2

Z danych uzyskanych dla wszystkich doświadczeń wynikają następujące ogólne stwierdzenia:

1) Moc poszczególnych frakcji wynosi przeciętnie ok. 94,2⁰ (w procentach obj.) i waha się w stosunkowo wąskich grani-



Rycina 3.

cach ± 0,4⁰, co świadczy o równomiernej szybkości rektyfikacji.

2) Około 50% estrów oddestylowuje w pierwszej frakcji rektyfikatu, przy czym stosunkowa zawartość estrów w poszczególnych frakcjach kształtuje się znacznie korzystniej dla surówki poddanej przedrektyfikacyjnemu oczyszczaniu, aniżeli dla surówki nie uszlachetnionej.

Przechodzenie z pierwszymi frakcjami rektyfikatu przeważającej ilości estrów, w których, jak wiadomo, przeważa octan etylu, o temperaturze wrzenia 77,05⁰ a więc bardzo zbliżonej do temperatury wrzenia azeotropu alkohol-woda (78,15⁰), znajduje wytłumaczenie w fakcie, że związek ten tworzy azeotropy: potrójny z alkoholem i wodą o składzie 82,6 estru, 8,4 alk. i 9 wody, oraz dwuskładnikowy z alkoholem o składzie 69 estru i 31 alk. (w procentach wag.). Pierwszy posiada temperaturę wrzenia 70,3⁰, drugi — 71,8⁰.[1])

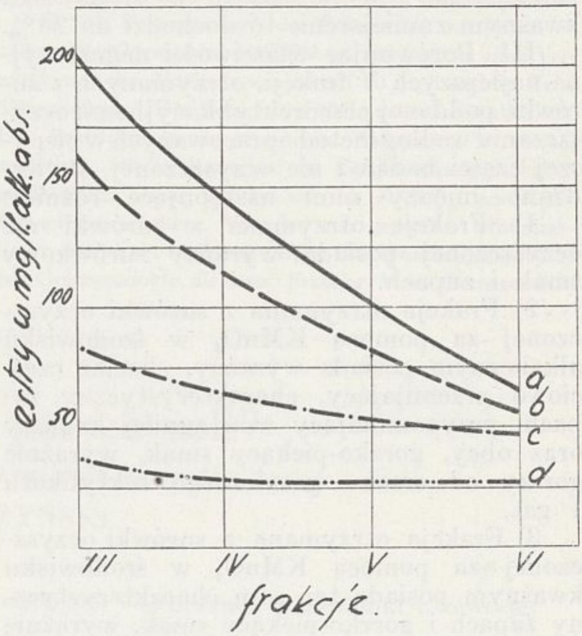
3) Aldehydy przechodzą w przeważającej ilości (ok. 85%) w pierwszej frakcji rektyfikatu. Nie stwierdzono jednakże, ażeby oczyszczanie surówki wpływało wyraźnie na ilościowy stosunek aldehydów w poszczególnych frakcjach, a więc na polepszenie warunków rozfrakcjonowania tych związków.

W szczegółowym rozpatrywaniu wpływu chemicznego oczyszczania surówki za pomocą nadmanganianu potasu i nadtlenku sodu na właściwości analityczne i degustacyjne rektyfikatu, wzięto pod uwagę przede wszystkim 4 frakcje środkowe, otrzymane z surówki *A*.

a) Wyniki uzyskane za pomocą nadtlenku sodu[2]).

1) Zawartość aldehydów we wszystkich frakcjach, otrzymanych z surówki oczyszczonej za pomocą nadtlenku sodu[3]), jest przeciętnie o ok. 30% niższa, aniżeli w odpowiednich frakcjach surówki nie poddanej chemicznemu oczyszczaniu.

2) Zawartość kwasów i estrów w 4 frakcjach środkowych surówki oczyszczonej jest minimalna. Zawartość kwasów waha się mianowicie od 6 do 9 mg, estrów zaś — do



Rycina 4.

ok. 40 do ok. 30 mg/l alk. abs. Liczby te dla rektyfikatu otrzymanego z surówki nie oczyszczonej są kilkakrotnie wyższe.

3) Najistotniejsze znaczenie, jeśli chodzi o efekt oczyszczania, posiadają właściwości degustacyjne porównywanych frakcji rektyfikatów. Najlepsza bowiem frakcja, otrzymana z surówki nie oczyszczonej, posiadając jedynie zawartość estrów, przewyższającą nieznacznie normę przyjętą dla

[1]) Wade i Merrimann. Trans. Chem. Soc. **99**, 997 (1911).

[2]) Zamiast roztworu nadtlenku sodu można stosować roztwór odpowiednich ilości ługu sodowego i nadtlenku wodoru (wody utlenionej).

[3]) Proces zgłoszony do ochrony patentowej.

rektyfikatu I gat., jest pod względem degustacyjnym zupełnie niepodobna do produktu I gat., gdyż posiada bardzo wyraźny obcy smak i zapach. Natomiast z czterech rozpatrywanych frakcji, otrzymanych z surówki oczyszczanej za pomocą nadtlenku sodu—dwie są pod względem degustacyjnym prawie graniczne, a najlepsza graniczna.

b) Wyniki uzyskane za pomocą nadmanganianu potasu.

I. Zawartość aldehydów we wszystkich frakcjach, otrzymanych z surówki oczyszczonej w środowisku kwaśnym, jest wyższa aniżeli we frakcjach, otrzymanych z surówki nie oczyszczonej. Natomiast we frakcjach, otrzymanych z surówki oczyszczonej w środowisku alkalicznym, zawartość aldehydów jest wyższa, ale w większości wypadków tylko do III frakcji włącznie. W dalszych frakcjach jest nieco niższa.

II. Zawartość estrów w czterech frakcjach środkowych, otrzymanych z surówki oczyszczonej w środowisku alkalicznym, ulega zmniejszeniu od 30—60%; w środowisku kwaśnym zmniejszenie to dochodzi do 20%.

III. Porównując właściwości degustacyjne najlepszych V frakcji, otrzymanych z surówki, poddanej przedrektyfikacyjnemu oczyszczaniu według metod opracowanych w pierwszej części badań i nie oczyszczonej, stwierdzono między nimi następujące różnice:

1) Frakcja otrzymana z surówki nie oczyszczonej posiada wyraźny surówkowy smak i zapach.

2) Frakcja otrzymana z surówki oczyszczonej za pomocą $KMnO_4$ w środowisku alkalicznym posiada wyraźny, chociaż częściowo przemijający, charakterystyczny zapach, przypominający woń zgniłej kapusty oraz obcy, gorzko-piekący smak, wyraźnie gorszy od smaku granicznego rektyfikatu I gat.

3) Frakcja otrzymana z surówki oczyszczonej za pomocą $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym posiada ten sam charakterystyczny zapach i gorzko-piekący smak, wyraźnie gorszy od rektyfikatu granicznego.

4) Frakcja otrzymana z surówki oczyszczonej za pomocą nadtlenku sodu jest pod względem właściwości zapachowych prawie granicznym, a pod względem smakowym granicznym rektyfikatem I gatunku.

IV. Porównując właściwości degustacyjne zzwartych frakcji rektyfikatu, otrzymanych c tych samych prób, stwierdzono, że różnice między nimi są dla nadtlenku sodu jeszcze korzystniejsze aniżeli między frakcjami V. Odnosi się to szczególnie do próby wykonanej w środowisku kwaśnym.

V. Własności analityczne 4 frakcji środkowych, otrzymanych z próby oczyszczonej nadtlenkiem sodu, jak wskazują wykresy 3 i 4, również wyraźnie przewyższają frakcję otrzymane z próby oczyszczonej za pomocą nadmanganianu potasu w środowisku alkalicznym. Frakcje, otrzymane z surówki oczyszczonej za pomocą tegoż środka w odczynie kwaśnym, są pod względem analitycznym najgorsze. Wprawdzie posiadają one nieco mniej estrów, ale za to więcej aldehydów aniżeli odpowiednie frakcje, otrzymane z surówki nie oczyszczonej.

VI. Wyniki uzyskane z identycznych doświadczeń przeprowadzonych z surówkami *B* i *C*, potwierdziły zasadniczo rezultaty badań z surówką *A*.

Streszczenie.

Zbadano warunki i analityczny efekt oczyszczania surówki ziemniaczanej za pomocą szeregu procesów chemicznych oraz wpływ tych procesów na właściwości degustacyjne i analityczne otrzymanego z oczyszczonej surówki rektyfikatu.

Do rektyfikacji użyto 20-półkowej kolumienki szklanej, prowadząc ten proces periodycznie z minimalną szybkością, warunkującą otrzymanie 94° (w procentach obj.) rektyfikatu. Odbierano z każdej próby po 8 frakcji o łącznej objętości, wynoszącej 40% nabicia.

Badania te obejmują następujące sposoby oczyszczania:

1. działanie 1% roztworem nadmanganianu potasu w środowisku kwaśnym,

2. działanie tym samym roztworem w środowisku alkalicznym i

3. działanie 1% roztworem nadtlenku sodu.

Z wyników dokonanych badań wysnuto następujące wnioski ogólne, dotyczące optymalnych warunków chemicznych i fizycznych (temp. 45° i 15-minutowe skłócanie powietrzem) procesów oczyszczania i rektyfikacji.

I. Działanie 100 mg dawki $KMnO_4$ na litr 100° surówki w środowisku kwaśnym powoduje wzrost zawartości aldehydów z 80 do 95 mg, obniżenie kwasowości z 20 do 6 mg i zmniejszenie ilości estrów z 330 do 280 na litr.

Właściwości degustacyjne frakcji środkowych rektyfikatu są lepsze aniżeli odpowiednich frakcji otrzymanych z surówki pierwotnej. Jednakże najlepsza, V frakcja, jest pod tym wzgiędem wyraźnie gorsza od granicznego rektyfikatu I gat.

II. Oczyszczanie surówki za pomocą 100 mg $KMnO_4$ i 100 mg NaOH na litr 100° surówki nie wpływa, praktycznie biorąc, na zmianę zawartości aldehydów. Natomiast zawartość estrów ulega zmniejszeniu 330 do 160 mg na litr.

Cztery frakcje środkowe rektyfikatu, analitycznie lepsze od rozpatrzonych w poprzedniej grupie, pod względem degustacyjnym nie są na ogół od nich korzystniejsze, a frakcja V, najlepsza jest zapachowo nieco gorsza.

III. Uszlachetnianie[4]) surówki za pomocą 140 mg dawki nadtlenku sodu na litr 100° surówki pozwala osiągnąć zmniejszenie zawartości aldehydów z 80 do 60 mg i estrów z 330 do 60 mg na litr. Surówka pozostaje przy tym lekko alkaliczna.

Otrzymany z oczyszczonej w ten sposób surówki rektyfikat jest wyraźnie lepszy, zarówno pod względem analitycznym, jak również i degustacyjnym, od uzyskanego z surówki uszlachetnionej za pomocą $KMnO_4$. Z czterech rozpatrywanych 94° frakcji środkowych rektyfikatu—dwie są pod względem degustacyjnym prawie graniczne, a najlepsza—V, graniczna.

ZUSAMMENFASSUNG.

Chemische Rafination von Rohspiritus vor der Rektifizierung

Es wurden Bedingungen und Erfolg der mit verschiedenen chemischen Mitteln unternommenen Reinigung von Kartoffelrohspiritus analytisch verfolgt und auch die Rektifikate des so gereinigten Rohspiritus auf Geschmackseigenschaften sowie analytisch untersucht.

Das Rafinat wurde in einer 20-Kugel- Glaskolonne periodisch mit minimaler Geschwindigkeit destilliert so, dass ein 94° Rektifikat (Vol-%) erhalten wurde. Aus jeder Probe wurden 40% in acht mittleren Fraktionen entnommen.

Geprüft wurde die Reinigung mit:
I, 1% $KMnO_4$-Lösung bei sauer Reaktion,
II, derselben Lösung bei alkalischer Reaktion,
III, 1% Na_2O_2—Lösung.

Als optimal ergab sich eine Temperatur von 45° und ein Mischen mit Luftstrom während 15 min. Die Prüfung führte zu den nachstehenden Ergebnissen:

I. Die Zugabe von 100 mg $KMnO_4$ pro Liter 100° Rohspiritus in saurer Lösung verursacht ein Anwachsen des Aldehydgehalts von 80 auf 95 mg, ein Abfallen des Säuregehalts von 20 auf 6 mg und des Gehalts an Estern von 330 auf 280 mg im Liter.

Die Geschmackseigenschaften der mittleren Fraktionen des Rektifikates sind besser, als bei den entsprechenden Fraktionen des ursprünglichen Rohspiritus, jedoch ist auch die beste Fraktion V hier ausdrücklich schlechter als das Grenzprodukt I-Sorte.

II. Die Reinigung mit 100 mg, $KMnO_4$ und 100 mg NaOH pro Liter 100°-Rohspiritus hat praktisch keinen Einfluss auf den Aldehydgehalt. Dagegen fällt der Estergehalt von 330 auf 160 mg/l.

Die vier Mittelfraktionen, welche analytisch viel besser waren als unter I., sind in Bezug auf die Geschmackseigenschaften im allgemeinen nicht besser als jene und die beste Fraktion V ist dem Geruch nach sogar etwas schlechter.

II. Die Verbesserung[5]) des Rohspiritus mit Hilfe von 140 mg Na_2O_2 pro Liter 100° Rohspiritus führt zu einer Verminderung der Aldehyde von 80 auf 60 mg/l und der Ester 330 auf 60 mg/l. Der Rohspiritus bleibt dabei leicht alkalisch. Das Rektifikat des so gereinigten Rohspiritus ist sowohl analytisch, wie in Bezug auf die Geschmackseigenschaften ausdrücklich besser, als das aus mit $KMnO_4$ gereinigten Rohspiritus erhaltene. Von den vier geprüften Mittelfraktionen sind zwei in Bezug auf die Geschmackseigenschaften fast Grenzprodukte, die beste Fraktion V ist Grenzprodukt

---

O odwracalnych parach soli[1])

Sur les paires reversibles de sels

Tadeusz KUCZYŃSKI

Lwów

Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Elektrochemii Technicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 15 października 1938

Układ zbudowany z dwu ciał stałych krystalicznych może być także nie w równowadze. Wówczas w takim układzie przebiega reakcja:

$$[A^{\cdot} B'] + [D^{\cdot} C'] \rightarrow [A^{\cdot} C'] + [D^{\cdot} B']$$

Reakcja taka przebiega ze zmniejszeniem się wolnej energii układu. Na podstawie naszych wiadomości o energiach siatek krystalicznych poszczególnych ciał można te przemiany energetyczne obliczyć. Ciała stojące po lewej stronie równania nazywamy nietrwałą parą soli, zaś po prawej stronie równania trwałą parą soli.

Pojęcia te wprowadzono już uprzednio przy badaniu układów czteroskładnikowych w szczególności w roztworach wodnych tj. w układach, które nazywamy odwracalną parą soli. Trwała para soli daje się ustalić doświadczalnie stosunkowo łatwo na podstawie badania czteroskładnikowych roztworów wodnych. Przeprowadzenie termo-

[4]) Zastrzeżone do ochrony patentowej.

[1]) Poniższa praca jest rozszerzeniem i uzupełnieniem odczytu wygłoszonego na 10-tym Międzynarodowym Zjeździe Chemicznym w Rzymie w dniach 15—21 maja 1938.

[5]) Zum Patent angemeldet.

dynamicznych rozważań tych reakcji w roztworach jest bardzo trudne, ponieważ trudno jest obliczyć wolną energię roztworów o różnym składzie. Na podstawie materiału doświadczalnego można zestawić szeregi trwałej pary soli, które mogą obok siebie współistnieć. Jako przykład takiego szeregu podaję następujący:

$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$	$CaCl_2 . 6H_2O$
KNO_3	NH_4Cl
$NaNO_3$	$NaCl$
NH_4NO_3	KCl
$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$	$MgCl_2 . 6H_2O$

Pierwsza sól w szeregu jest najbardziej trwała i nie może wejść w reakcję z jakąkolwiek solą szeregu drugiego, ostatnia zaś sól jest najmniej trwała i reaguje z każdą solą wyżej stojącą szeregu drugiego.

Ten szereg soli ustawiono eksperymentując przy temperaturze pokojowej w roztworach czteroskładnikowych. Przy podwyższonej temperaturze mógłby się taki porządek soli w tych szeregach zmienić. W układach takich musiałby wystąpić zatem punkt przemiany (przewrotki), który byłby punktem sześciokrotnym niezmiennym, charakteryzującym się paragenezą czterech faz stałych, pary i roztworu obok siebie. Takie punkty sześciokrotne nie są z całą pewnością znane. Punkt taki występować ma w układzie:

$$NaK_3(SO_4)_2 + KCl \leftrightarrows 2K_2SO_4 + NaCl,$$

jednakże badacze nie są co do tego w zgodzie[2]).

Praktyczne przeprowadzenie nietrwałej pary soli w trwałą parę soli da się uskutecznić na drodze izotermicznej względnie adiabatycznej w roztworach w sposób następujący[3]):

Do roztworu czteroskładnikowego, który jest nasycony względem trwałej pary soli, dodaje się nietrwałej pary soli. Nietrwała para soli, jako nie mająca prawa istnienia w tych roztworach, rozpuszcza się i z roztworu przesyconego natychmiast krystalizuje trwała para soli. Jako rozpuszczalnika używa się z natury rzeczy najczęściej wody.

Przy tych konwersjach występują czasem komplikacje z powodu tworzenia się stałych roztworów, soli podwójnych, hydratów; wreszcie z niektórymi rozpuszczalnikami tworzą się nowe związki, których nie było można przedtym przewidzieć.

[2]) E. J ä n e c k e. *Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre.* 1908. str. 151, patrz także l. c. ryciny 128 i 129 str. 153.

J. D'A n s. *Die Lösungsgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen.* 1933. str. 113.

M a y e r h o f f e r. Z. physik. Chem. **28**, 459 (1899).

[3]) T. K u c z y ń s k i, *Rozwój historyczny reakcji konwersji.* Przemysł chem. **21**, 1. (1937).

Po przeprowadzeniu konwersji otrzymuje się mieszaninę dwóch soli trwałych obok siebie, które następnie trzeba rozdzielić. Rozdział ten jest dość trudny i proponowano wiele sposobów jego przeprowadzenia. Jednym z najłatwiejszych sposobów jest przeprowadzenie krystalizacji opanowanej. Przeprowadzenie opanowanej krystalizacji izotermicznej lub heterotermicznej dwóch soli obok siebie[4]) opiera się na dodawaniu z góry obliczonej ilości zarodników, względnie małych kryształów jednego i drugiego ciała. Tym sposobem można wymóc, aby jedno ciało krystalizowało w dużych kryształach, a drugie w małych, przy czym jednak wykorzystuje się naturalną tendencję krystalizacji niektórych ciał w dużych, a niektórych w małych kryształach.[5])

Następnie rozdziela się duże kryształy od małych przy pomocy odsiewania na mokro lub też szlamowania.

Gdy przy prowadzeniu izotermicznej krystalizacji ukażą się dzikie zarodniki, to to doświadczenie da się łatwo poprawić przez ogrzanie roztworu, aż do rozpuszczenia drobnych kryształów i następnie krystalizację opanowaną przy chłodzeniu.

Prowadzenie krystalizacji nie sprawia żadnych specjalnych trudności. Trzeba jednak zwrócić uwagę na porządek i szybkość wsypywania nietrwałej pary soli do roztworu i na należyte mieszanie.

Habitus kryształu zależy od bieżącego przesycenia roztworu. Z roztworów silnie przesyconych kryształy wypadają w postaci igieł, natomiast przy bardzo małych przesyceniach tworzą się ziarna. I. G r z y m e k[6]) zdołał nawet w pewnych wypadkach znaleźć proporcjonalność między przesyceniem roztworów, a stosunkami długości osi w krysztale.

Opanowanie krystalizacji jest bardzo trudne jedynie dla ciał, które wykazują bardzo krótkie czasy indukcji zarodnikowania. Również trzeba zwrócić uwagę na szybkości narastania kryształów, które są bardzo różne dla rozmaitych ciał. W wielu wypadkach takich okazało się, że lepiej używać do zarodnikowania nie drobnych zarodników, lecz już dość dużych kryształów, lub połamanych kryształów[7]). Ten sposób wykazuje także i te korzyści, że przy małych wahaniach temperatury nie zanikają grube kryształy zarodnikowe, co łatwo się może zdarzyć przy użyciu drobnych zarodników w postaci mleczka, względnie roztartych kryształów.

[4]) T. K u c z y ń s k i. Pat. pol. 20678 (21.4. 1933, 29. 10.1934) — Z. S t a n i s z, Przemysł chem. **18**, 25. 1934. — T. K u c z y ń s k i, Trabajos del IX. Congreso International de Quimica Pura y Aplicada. P. T. III. 421 (1934). — Z. S t a n i s z, Przegląd chem. **2**, 48 (1938). Ta metoda jest dziś ogólnie stosowana.

[5]) I. W. R e d g e r s. Z. physik. Chem. **9**, 278. (1892).

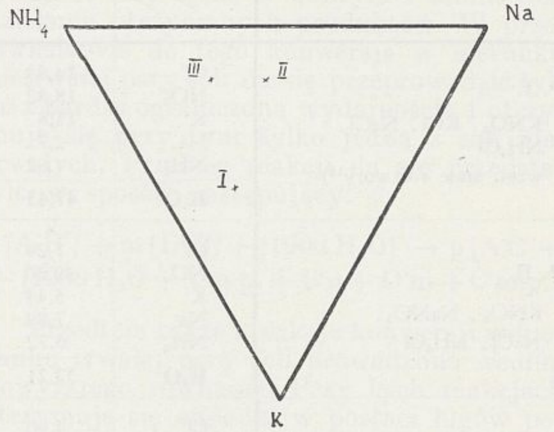
[6]) J. G r z y m e k, Przemysł chem. **21**, 279. (1937).

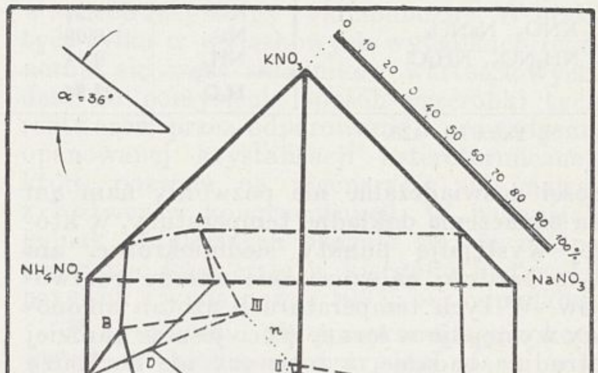
Powyżej opisane konwersje przeprowadza się w układach czteroskładnikowych. Okazało się jednak, że dla celów technicznych jest korzystniej częstokroć przeprowadzać konwersje w więcej składnikowych układach np. pięcioskładnikowych, które są przecież zbudowane z elementarnych układów czteroskładnikowych.

Znaczenie przeprowadzenia konwersji w układach wieloskładnikowych jest dla praktyki bardzo poważne. Przede wszystkim takie przeprowadzanie konwersji zezwala na użycie nieczystych soli surowych, przy czym konwertuje się tylko jedną sól z tej mieszaniny. Ponadto można przeprowadzać w jednym roztworze dwie konwersje, jedną po drugiej. Jako przykład takiej podwójnej konwersji w układzie pięcioskładnikowym przytaczam opracowaną konwersję mieszaniny chlorku potasowego i chlorku sodowego (surowego sylwinitu z azotanem amonowym[8]). Powodem wyboru tej podwójnej konwersji na azotany był fakt, że przy przeróbce pewnych soli potasowych, w szczególności karnalitu, otrzymuje się niskoprocentowy chlorek potasowy (40% K_2O), nadto, że niektóre bogate sylwinity możnaby konwertować wprost na azotany, bez poprzedniej kosztownej krystalizacji dla otrzymania czystego chlorku potasowego, wreszcie z powodu coraz większego znaczenia azotanu potasowego do celów nawożenia. Dotąd jednak wysoka cena azotanu potasowego otrzymywanego dotychczasowymi metodami, stoi na przeszkodzie w jego rozpowszechnieniu.

Odnośny układ pięcioskładnikowy (podwójnie potrójny) ($K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_4$, Cl', NO'_3, H_2O) jest przedstawiony na diagramie (rycina 1). W tym diagramie nie uwidoczniono roztworów stałych pomiędzy poszczególnymi solami, ponieważ nie są one dokładnie znane, a badania w naszym laboratorium nie dały jeszcze niewątpliwych wyników. Roztwory stałe tworzą ze sobą chlorek amonowy i chlorek potasowy, nadto azotan amonowy i potasowy. Najważniejszymi punktami w tym układzie są punkty nazwane *I*, *II*, i *III*. W tych punktach współistnieją obok siebie cztery fazy stałe obok pary i roztworu. Skład tych roztworów *I*, *II*, *III* oznaczył przy temperaturze 20° J. Żaba[9]). Są one podane w załączonej tablicy 1.

Istnieją pewne wskazówki, że w tym układzie są dwa niezmienne punkty przemiany, a mianowicie, że odwracalna para soli: azotan amonowy i chlorek potasowy, oraz azotan amonowy i chlorek sodowy tworzy w roztworach pięcioskładnikowych





Rycina 1.

niezmienne punkty siedmiokrotne. Przy podwyższonej temperaturze około 30° trwałą parą soli nie byłby azotan potasowy, względnie azotan sodowy i chlorek amonowy, ale mogą obok siebie istnieć chlorek potasowy, względnie chlorek sodowy obok azotanu amonowego[10]). Niestety bardzo wielkie trud-

[7]) J. Żaba. Przegląd chem. **1**, 235. (1937).

[8]) T. Kuczyński i T. Piechowicz pat. pol. 24786 (21. X. 1935—7. IV.1937)
T. Kuczyński zgł. pat. pol. A. 49128 (4.III. 1936).
T. Kuczyński zgł. pat. pol. pod A. 50273. (20.VI. 1936).
T. Piecnowicz. Przegląd chem. **1**, 232. (1937).
J. Żaba. Przegląd chem. **1**, 235. (1937).

[9]) W najbliższej przyszłości ukaże się publikacja p. as. J. Żaby o naszych wiadomościach o tym układzie pięcioskładnikowym.

[10]) W odnośnych układach czteroskładnikowych Jänecke nie zauważył sześciokrotnych punktów przemiany. Patrz Z. angew. Chem. **47**. 915 (1928).

TABLICA 1.

Skład punktów poszóstnych w roztworach pięcioskładnikowych przy temperaturze 20° ± 0,5°

Fazy stałe	Skład roztworu			Mole na 1000 M H_2O	$d_{20°}$	Błąd tj. różnica między równoważnikiem kationów i anionów
		%	mole na 1000 g H_2O			
P. I. KNO₃, KCl, NaCl, NH_4Cl wzgl. stałe roztwory[11])	Cl′	14,83	8,818	158,86	1,3365	4,0%
	NO_3'	18,32	6,229	112,22		
	K·	11,8	6,36	114,58		
	Na·	2,7	2,47	44,5		
	NH_4·	4,82	5,63	101,43		
	H_2O	**47,43**				
P. II. KNO_3, $NaNO_3$, NaCl, NH_4Cl	Cl′	7,29	6,31	113,68	1,4585	0,1%
	NO_3'	39,50	19,54	352,03		
	K·	5,44	3,96	71,34		
	Na·	7,82	10,43	187,90		
	NH_4·	6,72	11,43	205,92		
	H_2O	**32,21**				
P. III. KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, NH_4Cl	Cl′	4,90	5,797	104,43	1,4505	0,03%
	NO_3'	50,04	33,85	609,84		
	K·	5,29	5,674	102,23		
	Na·	6,09	11,108	200,12		
	NH_4·	9,84	22,88	412,22		
	H_2O	**23,84**				

[11]) Patrz str. 423.

ności doświadczalne nie pozwoliły nam ani na oznaczenie dokładne temperatury, w której występują punkty siedmiokrotne, ani tym bardziej na oznaczenie składu roztworów. W tych temperaturach azotan amonowy występuje w formie β, co jeszcze bardziej utrudnia badanie, a roztwory nie dochodzą do stanu równowagi ze stałymi solami nawet po kilku miesiącach mieszania w termostacie.

Powyższe badanie układu pięcioskładnikowego wskazuje na to, że konwersję musi się przeprowadzać w temperaturze pokojowej około 20°.

Przy przeprowadzeniu tej konwersji wyłania się następująca trudność. Chlorek sodowy i potasowy nie rozpuszczają się w roztworach, które są nienasycone względem tych ciał. Badania w mikroskopie polaryzacyjnym znalazły przyczynę leżącą w pokrywaniu tych chlorków przez odnośne azotany i przez to ich pasywowanie[12]). Tę trudność da się łatwo ominąć przez przeprowadzanie konwersji nie w dowolnych roztworach nasyconych na sole końcowe, ale w pewnych punktach układu [13, 14]).

[12]) Pierwsze dokładne badania o pasywowaniu się soli przez pokrycie wykonał T. Piechowicz, Przemysł chem. **19**, 105. (1935)

[13]) W ten sposób, wzgl. podobny dla roztworów czteroskładnikowych wprowadziła I. G. pat. franc. 788521 (28. 4. 1935, 11, 10. 1935).

[14]) W razie nie mieszania pasywuje się też azotan amonowy. Inne metody uniknięcia pasywacji zawiera T. Kuczyńskiego pat. pol. 24786.

Po zbadaniu tych faktów ustalono sposób przeprowadzania konwersji i schemat fabrykacyjny.

Mieszaninę chlorku potasu i chlorku sodowego, sylwinit dokładnie zmielony (sito nr 80) wsypuje się do roztworu, którego skład odpowiada punktowi P. 1. Następnie przy szybkim mieszaniu w naczyniu wolnym od przestrzeni martwych wkrapla się roztwór, którego skład odpowiada P. 2. Przy tym wkraplaniu chlorek potasowy przechodzi do roztworu, a krystalizuje w sposób opanowany azotan potasowy obok chlorku amonowego i chlorku sodowego. Po przeprowadzeniu całej ilości chlorku potasowego na azotan, oddziela się azotan potasowy przez odsiewanie na mokro na sicie nr 60—40.

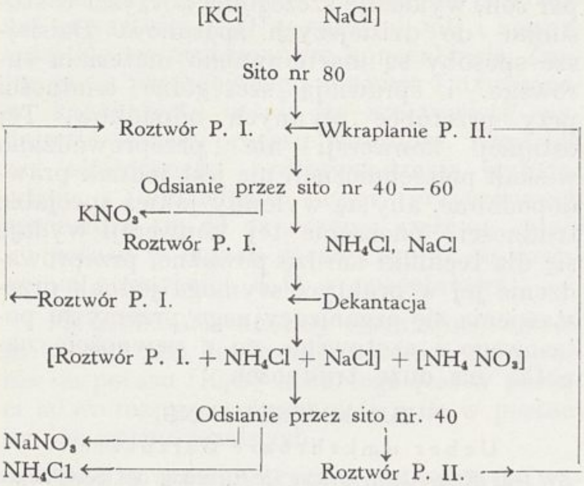
Następnie przeprowadza się drugą konwersję z roztworem, który posiada jako ciało stałe na dnie chlorek sodowy i chlorek amonowy przez dodawanie azotanu amonowego. Wówczas chlorek sodowy przechodzi w azotan sodowy. Azotan sodowy daje się się krystalizować w wielkich kryształach, oddziela się go przez odsianie na mokro na sicie nr 40.

Schemat fabrykacyjny przedstawiony na str. 325.

Wydajności tych konwersji są i muszą być stuprocentowe, o ile uniknie się pasywacji soli. Wydajność jednak rozdzielenia może być bardzo różna; wydajności te można też podawać w różny sposób[15]).

[15]) Metall u. Erz. **25**, 77, 1928.

SCHEMAT FABRYKACYJNY



Przy dokładnie prowadzonej izotermicznej konwersji otrzymuje się azotan potasowy z wydajnością 95—98%, przy drugiej konwersji azotan sodowy z wydajnością 90—92%. Kryształy nie były nakrywane na centryfugach. Przy nakrywaniu otrzymuje się azotan potasowy z zawartością 1% chloru, natomiast azotan sodowy jest o wiele wyższej czystości. Doświadczenia powyższe przeprowadzano średnio w ilościach trzylitrowych.

Na litr roztworu otrzymuje się średnio na godzinę 60—120 g azotanu potasowego i mniej więcej te same ilości azotanu sodowego. Odpowiada to przeróbce 100—300 kg sylwinitu na godzinę i m^3 roztworu. Przy przeróbce sylwinitu naturalnego roztwory wykazują zjawisko starzenia się skutkiem zanieczyszczenia się solami magnezowymi, od których trzeba je uwalniać znanymi sposobami. Wybór materiału na budowę aparatury jest dość trudny ze względu na silną korozję. Najmniejszą korozję wykazywały stale chromowe, o ile się dodawało do roztworów około 2% dwuchromianu potasu. Ten dodatek pasywacyjny zmniejsza korozję do cyfr bardzo niskich. Doświadczenia laboratoryjne wykazały, że przy zwiększaniu aparatury otrzymuje się kryształy znacznie większe; dzięki temu i wydajność i czystość wzrasta. Możliwe jest jeszcze uproszczenie schematu przeróbki koncentratów wzgędnie sylwinitów na azotan potasowy, azotan sodowy i chlorek amonowy. Możnaby tę przeróbkę prowadzić według następujących równań:

$$[NaCl\ KCl] + Na\,NO_3 \longrightarrow KNO_3 + NaCl$$
$$NaCl + NH_4NO_3 \longrightarrow NaNO_3 + NH_4Cl$$

Obie reakcje przeprowadzałoby się w roztworach czteroskładnikowych. Przy pierwszej reakcji występuje zjawisko pasywacji, której można łatwo uniknąć. Nie przeprowadzano jednak tych reakcyj w skali półtechnicznej.

Powyższe badania wskazują, że można wykonać każdą konwersję w kierunku trwałej pary soli ze 100% wydajnością. Cała trudność leży tylko w dobrym i tanim rozdzieleniu otrzymanych produktów. W przeciwieństwie do tego konwersja w kierunku nietrwałej pary soli da się przeprowadzić tylko z bardzo ograniczoną wydajnością i otrzymuje się przy tym tylko jedną z soli nietrwałych. Przebieg reakcji da się przedstawić w sposób następujący:

$$n[A^{\cdot}B'] + m[D^{\cdot}C'] + \{1000\,H_2O\} \longrightarrow p[A^{\cdot}C' + $$
$$+ \{1000\,H_2O + A^{\cdot}\,n.p. + B'n + D^{\cdot}m + C'm.p.\}$$

Przedtem także i reakcje konwersji w kierunku trwałej pary soli prowadzono według powyższego równania. Przy tych reakcjach otrzymuje się odpadki w postaci ługów pokonwersyjnych. Nie dają się one przerabiać w sposób racjonalny i ekonomiczny. W praktyce tylko w wyjątkowych wypadkach regeneruje się część składników wartościowych. Jest do pomyślenia sposób przeróbki tych roztworów przez odparowanie i prowadzenie opanowanej krystalizacji heterotermicznej, która pozwala na regenerację soli nawet z roztworów kongruentnych. W badaniach jednak późniejszych okazało się, że można prowadzić konwersję w kierunku nietrwałej pary soli z wydajnością 100% bez odpadków.

W tym celu dla przeprowadzenia konwersji w kierunku nietrwałej pary soli:

$$A^{\cdot}C' + D^{\cdot}B' \longrightarrow A^{\cdot}B' + D^{\cdot}C'$$

z których niech sól $A^{\cdot}B'$ będzie wartościową, należy się posłużyć solą pomocniczą. Zamiast przeprowadzania jednej konwersji, przeprowadza się solą pomocniczą dwie konwersje, obie w kierunku trwałej pary soli według następującego schematu:

$$[A^{\cdot}C'] + [M^{\cdot}N'] \longrightarrow [A^{\cdot}N'] + [M^{\cdot}C']$$
$$[A^{\cdot}N'] + [D^{\cdot}B'] \longrightarrow [A^{\cdot}B'] + [D^{\cdot}N']$$

Sól pomocniczą należy wybrać taką, aby obie wyżej wypisane reakcje przebiegały w kierunku trwałej pary soli i oprócz tego, ażeby nowo otrzymane sole posiadały pewną wartość techniczną i ekonomiczną[16]).

Wybór takiej soli jest dość łatwy jeśli się ustawiło uprzednio szeregi trwałych soli. Jako przykłady takich reakcyj w kierunku

[16]) Ten sposób został zgłoszony do patentu. Używanie soli pomocniczej było już znane poprzednio przy niektórych konwersjach. Wybierano taką sól pomocniczą, która z pewnymi jonami tworzyła związki trudno rozpuszczalne. Te trudno rozpuszczalne sole przerabiano później osobno w sposób skomplikowany. W przeciwieństwie do tego przy powyższym sposobie używa się łatwo rozpuszczalnej soli, a sposób charakteryzuje się pracą zawsze w kierunku trwałej pary soli.

nietrwałej pary soli o szczególnym znaczeniu technicznym, zacytuję następujące:

$$MgSO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$$
$$MgSO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2$$

Obie te konwersje dadzą się przeprowadzić ilościowo przy użyciu, jako soli pomocniczej, azotanu amonowego.

Przy pierwszej konwersji przeprowadza się reakcje w sposób następujący:

$$KCl + NH_4NO_3 \rightarrow KNO_3 + NH_4Cl$$
$$MgSO_4 + 2KNO_3 + 6H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg(NO_3)_2 . 6H_2O + K_2SO_4$$

albo

$$Mg\,SO_4 + 2KNO_3 + 12H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg\,(NO_3)_2 . 6H_2O + K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$$

Wydajność rozdzielenia pierwszej konwersji jest znana z poprzednich wywodów. Wydajność drugiej reakcji jest jeszcze wyższa. Azotan magnezu krystalizuje z największą łatwością w wielkich kryształach i łatwo się da oddzielić od drobno krystalicznego siarczanu potasu, względnie soli podwójnych. Przeprowadzenie drugiej konwersji jest bardzo łatwe, tak że nie potrzeba zwracać uwagi, ani na sposób wsypywania, ani na porządek; chyżość reakcji jest bardzo duża. Azotan magnezu łatwo tworzy roztwory przesycone.

Przy tych konwersjach otrzymuje się dwie sole uboczne tj. azotan magnezu i chlorek amonowy. Suszenie azotanu magnezu dla uniknięcia strat azotu, wymaga dużej pieczołowitości, a otrzymany materiał dla zmniejszenia higroskopijności musi być pudrowany.

Chlorek amonowy daje się wprost przerabiać na stały chlorek wapniowy i amoniak. Przeprowadzenie tej reakcji udało się w zupełności pomimo początkowych bardzo wielkich trudności. Straty amoniaku wynoszą około 0,6%.

Powyższy przykład przeprowadzenia konwersji w kierunku nietrwałej pary soli poprzez dwie konwersje w kierunku trwałych par soli, wykazuje szczególne korzyści w stosunku do dzisiejszych sposobów. Dzisiejsze sposoby są marnowaniem materiału surowego, i sprawiają szczególne trudności przy przeróbce płynnych odpadków. Tej ostaniej konwersji nie przeprowadzano w skali półtechnicznej, nie jest jednak prawdopodobne, aby się wyłoniły jakieś specjalne trudności. Znaczenie tej konwersji wydaje się dla techniki bardzo poważne, przeprowadzenie jej w praktyce wymaga jednak przestawienia się organizacyjnego przemysłu potasowego i azotowego, co z pewnością napotka na duże trudności.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber umkehrbare Salzpaare.

Jede Konversion, welche in Richtung des beständigen Salzspaares geführt wird, gibt eine hundertprozentige Ausbeute, was direkt aus der Thermodynamik resp. Phasenlehre sich ableiten lässt.

Es wird eine Reihe beständiger Salzpaare u. zw. von Chloriden und Nitraten angegeben. Die bei der Trennung eines solchen Salzpaares auftretenden Schwierigkeiten lassen sich grösstenteils durch geleitete Kristallisation vermeiden.

Die Konversionen kann man in Systemen aus vier oder mehr Bestandteilen durchführen. Es wird ein solches aus fünf Bestandteilen (doppelt ternäres System) von Nitraten und Chloriden Na, K und NH_4 beschrieben und die Zusammensetzung der sextuellen Punkte bei 20° angegeben.

In diesem System lässt sich die Konversion von Sylvinit auf Kalium und Natriumnitrat gesondert durchführen, wobei die Scheidungsausbeute sehr hoch ausfällt. Es wurden Fabrikationsschemata für Kalium und Natriumnitrat angegeben, das Material zum Bau der Apparatur ausgewählt und Versuche im halbtechnischem Masstabe durchgeführt.

Auch die Konversion in der Richtung der unbeständigen Salzpaare lässt sich mit 100%-iger Ausbeute für eines der Salze auf einem Umwege durchführen. Statt die Konversion in Richtung des unbeständigen Salzpaares zu führen, führt man zwei Konversionen mit einem Hilfsalze durch, welche in Richtung von verträglichen Salzpaaren verlaufen. Man erhält dabei selbstverständlich zwei Nebensalze. Als Beispiel wird die Darstellung von Kaliumsulfat aus Kieserit mil 100%-iger Ausbeute vorgeführt.

O oznaczeniu łatworozpuszczalnego potasu w surowcach solnych.

Sur le dosage dans les matières premières salines du potassium facilement soluble

Jerzy KWIATKOWSKI i Donat LÄNGAUER

Zakład Technologii Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 11 sierpnia 1938

Jak wiadomo każdy sposób przeróbki sylwinitu na wyżej procentowy chlorek potasu (koncentrat), aby był ekonomiczny musi spełniać dwa zasadnicze warunki:

1) Dokładne wyługowanie chlorku potasu z surowej soli.

2) Dokładne oddzielenie ługu gorącego od pozostałości nierozpuszczonej.

Pozostałość składa się z soli kamiennej, iłu i trudniej rozpuszczalnych soli, jak anhydryt, polihalit i langbeinit. Ług zawarty w tej pozostałości nazywa się ługiem przyczepnym.

Kontrola analityczna sprowadza się w najprostszym wypadku do oznaczenia przeciętnej zawartości K_2O w surowej soli i zawartości K_2O w otrzymanym koncentracie. Znając masę przerobionego surowca i uzyskanego koncentratu ustala się rzeczywistą wydajność samego procesu przeróbki. Kontrola zaś skutecznego przeprowadzenia wyługowania i oddzielenia ługów przyczepnych sprowadza się do oznaczenia stężenia chlorku potasu w ługach gorących oraz do oznaczenia zawartości K_2O w pozostałości.

Na podstawie analizy chemicznej surowca trudno jest ściśle odpowiedzieć na pytanie ile potasu (K_2O) zawartego jest w postaci łatwo rozpuszczalnych soli, a ile w postaci trudno rozpuszczalnych.

Analiza grawimetryczno-optyczna w warunkach ruchowych jest trudna do przeprowadzenia.

Oznaczenie zawartości K_2O w pozostałości daje nam sumę K_2O zawartego w solach potasowych trudniej rozpuszczalnych oraz w ługach przyczepnych. Ze względu na półpłynną postać pozostałości i różnorodne wymiary ziaren pobranie średniej próbki nie jest zadaniem łatwym.

Przy przeróbce sylwinitu niemieckiego, gdzie zawartośc iłu jest mała zaleca Przybilla[1]) branie próbki pozostałości w ilości 5 kg. Te 5 kg rozpuszcza się w zbiorniku 50 l. ściśle wycechowanym i bierze się ilość roztworu równoważną 0,25 g pozostałości. W tej ilości roztworu oznacza się potas.

Sylwinity z kopalni Kałuskiej i Hołyńskiej zawierają bardzo dużo iłu o bardzo wielkim stopniu rozproszenia, poniżej 0,01 mm. Pozostałość będzie zawierała znaczne ilości ługu przyczepnego[2]). Przyczynia się do tego także inna okoliczność. W przemysłach potasowych Niemiec, Francji i Rosji oddziela się pozostałość od ługu następująco: ług gorący razem ze szlamem wychodzi z aparatów rozpuszczających i klaruje się w zagęszczaczach Dorra. Cienki szlam oddziela się i przemywa w aparatach Dorra a następnie na filtrach bębnowych obrotowych. Powstaje mała objętość pozostałości drobnoziarnistej. Sól kamienna przeważnie gruboziarnista oddziela się przy pomocy elewatorów już w aparatach rozpuszczających i następnie na filtrach płaskich zmywa się od resztek ługu przyczepnego wodą lub solanką. Powstaje znaczna ilość pozostałości gruboziarnistej składającej się z soli kamiennej.[3]) W odróżnieniu od tego sposobu ze względów ruchowych w fabryce chlorku potasu w Kałuszu ług gorący klaruje się od części nierozpuszczalnych w osadnikach o 100 m^3 obj. Zebrana pozostałość składa się z grubych części NaCl i drobnego iłu. Poschłodzeniu usuwa się tę pozostałość i daje się na skrzynie sitowe. W tych skrzyniach następuje przez sita rozdział na części drobne i części grubsze. Części drobne zmieszane z ługiem idą do kopalni, jako podsadzka płynna. Części grubsze wywozi się wózkami na hałdę. W tych warunkach dokładne odciągnięcie ługu od części stałych nie może mieć miejsca. Wobec tego dokładne oznaczenie ilości K_2O, którego nie da się wyługować pozwala na obliczenie ile się traci potasu w ługach przyczepnych.

Te względy skłoniły nas do zajęcia się metodą poniżej opisaną. Metoda ta była poprzednio zastosowana przez jednego z nas we wstępnych badaniach nad przeróbką soli twardej kainito-langbeinitowej. Pozwoliła ona wtenczas na określenie, ile potasu da się wyługować z takich soli. Zasada tej metody polega na wyługowaniu łatwo rozpuszczalnych soli potasu czystym roztworem soli kuchennej. Całą ilość roztworu waży się i oznacza w niej wagowo stężenie chlorku potasu. W ten sposób dokładnie można ustalić ile potasu przeszło do roztworu. Okoliczność, że trzeba roztwór odsączyć od pozostałości w niczym nie przeszkadza obliczeniom, ponieważ pozostałość ta jest również dokładnie ważona.

Wykonanie takiego oznaczenia przedstawia się jak poniżej. Do kolby erlenmeyerowskiej na 1000 cm^3 wlano 600 cm^3 solanki zawierającej albo 210 g NaCl na litr albo całkiem nasyconej, więc zawierającej w 20^0 342 g/l.

W wypadku pierwszym podczas procesu rozpuszczania chlorek sodu nie wytrącał się na skutek przechodzenia do roztworu chlorku potasu. W wypadku drugim, przeciwnie, wytrącał się chlorek sodu.

Kolbę włożono do termostatu ogrzanego do 95^0. Po ustaleniu się temperatury solanki wsypano do kolby 225 g surowej soli, o przemiale fabrycznym. Mieszano zawartość w ciągu 15 minut mechanicznym mieszadłem, o ilości obrotów 150 na minutę. Roztwór przesączono przez zważony lejek Büchnera do odważonej kolby próżniowej. Z przesączu odważono do analizy dwie próbki—jedna dla oznaczenia potasu, a druga dla oznaczenia chloru i magnezu. Zwa-

[1]) Przybilla, Kali 5, 122 (1911)

[2]) Kuczyński i Làngauer, Rolnictwo 5, 96, (1933) — Dietzius, Przegląd Górniczo-Hutniczy, 24, 559 (1932) — Längauer, Przegląd Górniczo-Hutniczy 25 584 (1933) — i 27, 16 (1935) — Musierowicz Kosmos 61, 371 (1936).

[3]) Hornung, Kali 26, 275 (1932).

[3]) Baumert, Kali 26, 208 (1932)—Bucherer, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 88, 492 (1922) i 90, 426, (1924) — referat w Kali 18, 354, (1924) — Nudelman, Kalij 1, 27, (1934 — Wolfkowicz i Witniański, Kalij 3, 20, (1936)

żono kolbę z ługiem gorącym, oraz lejek z osadem, składającym się z soli kuchennej i części nierozpuszczalnych. Pozostałość z lejka wysuszono w parownicy i zważono oznaczając w ten sposób wodę, a w suchej pozostałości oznaczono zawartość potasu. Z oznaczeń potasu i chloru w ługu gorącym obliczono jego skład procentowy.

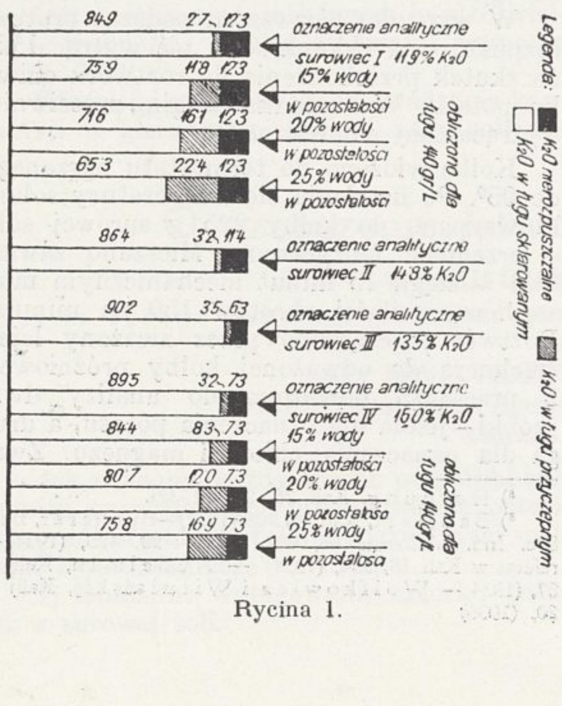
Z ilości wody w pozostałości po rozpuszczeniu i składu ługu można obliczyć ilość chlorku potasowego zawartą w ługu przyczepnym, a całkowitą ilość KCl w pozostałości oblicza się znając jej ciężar i procentową zawartość KCl. Odejmując teraz ilość KCl z ługu przyczepnego od całkowitej zawartości chlorku potasowego otrzymuje się ilość KCl znajdującą się w częściach, które do ługu rozpuszczającego nie przechodzą.

W ten sposób oznaczono ilość potasu łatwo rozpuszczalnego w sylwinitach o następującym składzie według analizy laboratorium przy kopalni Kałusz (tablica 1).

TABLICA 1

	Surowiec Kałusz niżej procentowy	Surowiec Kałusz wyżej procentowy	Surowiec Hołyń niżej procentowy	Surowiec Hołyń wyżej procentowy
KCl	18,30	22,16	21,44	23,14
NaCl	46,70	39,76	44,95	41,07
K_2SO_4	0,65	0,65	—	0,87
$MgSO_4$	4,36	3,01	1,95	2,71
$CaSO_4$	6,80	7,65	6,63	6,46
NR	21,12	23,82	23,92	24,44
H_2O	1,60	1,20	1,20	1,50

W tablicy 2 podano wyniki w KCl jakie znaleziono w częściach próbek w ługu gorącym, w ługu przyczepnym i w częściach trudnorozpuszczalnych przy użyciu 225 g



Rycina 1.

surowca. Wyniki podano też w procentach całkowitej ilości potasu. Wspomniane ilości potasu podano jako chlorek potasowy ze względu na charakter surowca, nie wchodząc w to w jakiej postaci występuje on w substancji.

Wynika z tego zestawienia, że 1) wahania naogół odpowiadają wymaganiom analizy technicznej, że 2) stężenie solanki mało wpływa na rozbieżność wyników, 3) pewne odchylenia spowodowane są różnicą w odsączeniu. Po przeliczeniu na iloś potasu zawartego w częściach nierozpuszczalnych różnice te odpowiednio maleją.

Przykład liczbowy dla próby na surowcu nr. 3

1) waga kolby z ługiem gorącym	1 734 g
waga kolby	955 g
ług gorący	779 g
2) waga lejka Büchnera z odpadami mokrymi	1 055 g
waga lejka	887 g
odpady mokre	168 g
3) waga parownicy z odpadami suchymi	310 g
waga parownicy	163 g
odpady suche	147 g
4) odpady mokre	168 g
odpady suche	147 g
woda w ługu przyczepnym	21 g

I. Oznaczenie potasu w odpadach suchych:

K_2O w odpadach suchych—	2,03 %
KCl w odpadach suchych—	3,21 %

Całkowita ilość KCl w odpadzie $\frac{3.21}{100} \cdot 147 = 4,72$ g

II. Oznaczenie KCl w ługu gorącym:

waga naczyńka z próbką	57,9965 g
waga naczyńka	33,8475 g
próbka	24,1490 g

Próbkę rozcieńczono do 500 cm³, z tego wzięto do analizy 20cm³

waga $KClO_4$— 0,1007 g

0,1007 $KClO_4$ = 0,0542 g KCl

$$\% \text{ KCl} = \frac{25 \cdot 0{,}0542 \cdot 100}{24{,}1490} = 5{,}61\%$$

Ponieważ w ługu gorącym znaleziono 17% chloru więc skład tego ługu będzie następujący:

KCl	5,61%
$MgSO_4$ + $MgCl_2$ —	0,35%
NaCl	2,75%
H_2O	70,29

III. Obliczenie ilości KCl w ługu przyczepnym:

$$\frac{5{,}61 \cdot 21}{70{,}29} = 1{,}68 \text{ g KCl}$$

IV. Obliczenie ilości KCl w częściach nierozpuszczalnych w ługu rozpuszczającym:

4,72 gr KCl — 1,68 g KCl = 3,04 g KCl.

W warunkach fabrycznych zawartość chlorku potasowego w częściach trudno rozpuszczalnych będzie w przybliżeniu ta sama, natomiast zawartość KCl w ługu przyczepnym będzie większa gdyż: 1) ługi te są bogatsze w chlorek potasowy, 2) odpady zawierają więcej ługów przyczepnych. Dla zobrazowania, o ile stopień odzyskania potasu z surowca, będzie inny w warunkach

TABLICA II.

	I.						II.					
	Solanka nasycona				Solanka 210 gr/l		Solanka nasycona				Solanka 210 gr/l	
	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
Ług gorący	35,55	84,5	35,80	85,3	35,5	84,9	43,25	84,8	43,8	86,3	44,56	84,8
Ług przyczepny	1,58	3,8	1,56	4,0	1,16	2,8	2,81	5,0	2,61	3,2	1,68	5,0
Pozostałość	4,91	11,7	4,46	10,7	5,15	12,3	4,58	10,2	5,31	10,5	5,41	10,2
Całkowita ilość w ługach i pozostałości	42,04		41,82		41,86		50,64		51,72		51,65	
Według analizy powinno być . .			42,43						51,10			
	III.						IV.					
Ług gorący	43,1	89,0	42,7	89,3	43,71	90,2	47,3	88,2	46,8	86,9	48,14	89,5
Ług przyczepny	2,51	5,1	1,92	4,0	1,68	3,5	2,90	5,4	3,56	6,6	1,72	3,2
Pozostałość	2,85	5,9	3,21	6,7	3,04	6,3	3,46	6,4	3,54	6,5	3,95	7,3
Całkowita ilość w ługach i pozostałości	48,4		47,8		48,43		53,6		53,9		53,83	
Według analizy powinno być . .					48,24						53,2	

fabrycznych obliczono jaki pozostanie procent KCl w ługu przyczepnym jeśli odpady zawierać będą 15,20 i 25% wody z ługu przyczepnego.

Przyjęto skład ługu następujący:

11,2% KCl	140 g KCl/l
16,0% NaCl	200 „ NaCl/l
6,8% $MgSO_4$ + $MgCl_2$	85 g $MgCl_2$ + $MgSO_4$/l
66,0% H_2O	

Obliczenie wykonano dla surowca niżej procentowego z Kałusza i wyżej procentowego z Hołynia. Wyniki podano poniżej, oraz w wykresie 1.

Przy pozostawieniu	Surowiec Kałusz KCl w ługu przyczepnym	Surowiec Hołyń KCl w ługu przyczepnym
15% wody w pozostałości	4,6 g 11,8%	4,46 g 8,3%
20% „ „	6,8 „ 16,1%	6,46 „ 12,0%
25% „ „	9,1 „ 22,4%	9,1 „ 16,9%

Opisana metoda ma następujące zalety:

1) Bezpośrednie oznaczenie stopnia wyługowania.

2) Przez zastosowanie czystej solanki do rozpuszczania oznacza się tylko jednorazowo potas w ługu, przez co eliminuje się błąd analityczny, który może powstać przy oznaczaniu K_2O w ługu rozpuszczającym.

3) Pracując w roztworach nienasyconych chlorkiem potasowym unika się krystalizacji KCl, któraby zachodziła przy stosowaniu roztworów nasyconych, a to na skutek: a) chłodzenia b) odparowania podczas wszystkich następnych po rozpuszczaniu operacji.

4) Próbki ługów do analizy waży się, przez co unika się błędów, jakie powstają przy braniu próbek ługów gorących przy pomocy pipety.

5) Ług gorący z całą zawartością KCl waży się, a nie mierzy objętościowo co także przyczynia się do dokładności oznaczeń.

Różnica w kinetyce rozpuszczania surowca w ługu i solance nie mogła tu być przez nas uwzględniona, a to z tej racji, że oprócz stwierdzonego faktu prędszego rozpuszczenia się chlorku potasu, a wolniejszego chlorku sodu, nic bliższego o tym procesie nie wiemy. Rozważania o kinetyce procesu rozpuszczania musiałyby być przeprowadzone w drodze rozważań i dowodzeń pośrednich co jedynie całą rzecz skomplikowałoby. Przyczyniłaby się do tego niedokładna znajomość struktury naszych surowców. Badania zaś te o ile wiadomo nie były systematycznie prowadzone i niektóre oderwane obserwacje raczej odnoszą się do poszczególnych przypadków, niż do całokształtu skomplikowanych zjawisk, które mogą tu zachodzić.

ZUSAMMENFASSUNG.

Bestimmung von leichtlöslichem KCl in Rohsalzen.

Die bisher im Betrieb übliche Methode zur Kontrolle der Lösungsprozesse von Kalirohsalzen (hauptsächlich Sylvin) wird kurz beschrieben. Es wird folgende neue Methode angegeben. Eine bestimmte Menge Kalirohsalze (300 g) wird in 600 cm³ gesättigter NaCl-Lösung bei 100° während 15 Minuten gelöst. Nach Abtrennung des ungelösten Rückstandes wird die klare Lösung gewogen und der KCl-Gehalt bestimmt. In dem gewogenen Rückstand wird der Gehalt an Wasser und KCl bestimmt. Aus diesen Zahlen kann man ohne weiteres die Menge des ungelösten und der leichtlöslichen KCl berechnen, wie auch die des in den anhaftenden Laugen enthaltenen KCl.

O niejednorodności różnych gatunków celulozy

H. LACHS i I. ŻURAWICKI

Sur l'hétérogénéité de différentes espèces de la cellulose

Zakład Chemii Nieorganicznej i Fizycznej Wolnej Wszechnicy Polskiej. Warszawa

Nadeszło 24 października 1938

CZĘŚĆ III

W uzupełnieniu wyników ogłoszonych w poprzedniej pracy[1]) postanowiliśmy rozfrakcjonować powtórnie otrzymane przez cząstkowe wytrącanie frakcje acetylocelulozy celem zbadania stopnia ich jednorodności. Można było bowiem zgodnie ze Staudingerem[2]) z góry oczekiwać, że otrzymane przez jednorazowe frakcjonowanie produkty nie mogą być jednorodne. Należało więc sprawdzić, o ile te frakcje są jednorodniejsze od produktu wyjściowego, a ponadto czy granice frakcyj otrzymanych w pierwszym frakcjonowaniu są ostre pod względem lepkości, tj. czy wytrącające się w danych warunkach frakcje bardziej lepkie nie porywają z sobą również mniej lepkich części produktu.

Zbadano gatunki *B*, *C*, *E*, *F* oraz linters bielony. Acetylowanie i pierwsze frakcjonowanie prowadzone było ściśle w sposób opisany w poprzedniej pracy. Powtórnie frakcjonowano poszczególne frakcje z roztworu chloroformowego o stężeniu 1 g w 100 cm³ rozpuszczalnika przez dodawanie alkoholu metylowego[3]). Do frakcjonowania stosowaliśmy 1 gram substancji. Nie mogliśmy wobec tego badać czwartych frakcyj, których wydajność była przeważnie znacznie niższa. W jednym tylko przypadku (surowiec *B*) otrzymano przy pierwszym frakcjonowaniu 0,14 g frakcji III i 1,48 g frakcji IV; w tym przypadku frakcjonowaliśmy powtórnie frakcję IV, pomijając frakcję III. Nie zbadano frakcji I acetylocelulozy z surowca *C*.

Zależność ilości wytrąconego osadu od ilości dodanego alkoholu jest analogiczna, jak w przypadku wytrącania wodą z roztworu w mieszaninie kwasu octowego z acetonem: dla wytrącenia pierwszych porcyj osadu należy dodać stosunkowo dużo alkoholu, następnie niewielkie ilości alkoholu wytrącają dużo osadu, a do wytrącenia resztek z roztworu potrzebne są znowu większe ilości metanolu. Staraliśmy się otrzymać po trzy frakcje, co udało się uskutecznić jednak tylko w połowie doświadczeń; w pozostałych otrzymywaliśmy po dwie frakcje.

Reprodukowanie wydajności frakcji nastręczało i tu poważne trudności, ponieważ te same ilości alkoholu wytrącały z roztworów różnych produktów (w zależności od surowca i rodzaju frakcji) różne ilości osadu.

Do wytrącenia pierwszej frakcji stosowaliśmy 75—100 cm³ alkoholu, drugiej—10 - 30 cm³, trzeciej wreszcie—20 - 65 cm³ na 100 cm³ roztworu acetylocelulozy. Dalszy dodatek alkoholu nie wytrącał już osadu. Przez odparowanie pozostałej po wydzieleniu osadu cieczy przekonaliśmy się, że w roztworze pozostaje tylko ok. 1% użytej substancji, czyli że wytrącenie było praktycznie zupełne.

Samo frakcjonowanie prowadziliśmy dodając alkoholu małymi porcjami; każdy dodatek alkoholu powodował wytrącanie śluzowatego osadu, który po wstrząsaniu ponownie się rozpuszczał. Początek wypadania osadu zdradzało zmętnienie roztworu z powodu wydzielania się drobnych, nie rozpuszczających się przy wstrząsaniu kłaczków gelu. Gdy można było ocenić, że ilość osadu jest wystarczająca, pozostawiono ciecz w spokoju dla zakończenia koagulacji na przeciąg 20 minut, po czym osad oddzielano przez wirowanie. Sprawdzono, że już po 10 minutach nie zachodzi po oddzieleniu osadu dalsza koagulacja w roztworze. Dla zmniejszenia parowania probówki wirówki zamykano pokrywkami blaszanymi; miało to i drugi efekt dodatni, zapobiegało mianowicie podrywaniu osadu, które zdarzało się przy wirowaniu w probówkach otwartych. Oddzielony osad, po zdekantowaniu roztworu, wyciskano możliwie dokładnie przez batyst i suszono na powietrzu, następnie w suszarce w 100° do stałego ciężaru. Odciśniętą ciecz dodawano do głównej ilości roztworu, z którego w ten sam sposób wytrącano drugą, ewentualnie i trzecią frakcję.

Ten sposób postępowania związany był z dużymi stratami substancji, powstającymi głównie przy wyciskaniu przez batyst. Jak wynika z zamieszczonych poniżej wydajności frakcyj, z 1 g substancji wyjściowej uzyskiwaliśmy po frakcjonowaniu 0,54—0,78 g. Jak już zaznaczyliśmy, w roztworze pozostawało tylko ok. 1% substancji. W jednym z doświadczeń zwróciliśmy szczegól-

[1]) H. Lachs, J. Kronman i J. Wajs, Przemysł chem. **22**, 156 (1938); Kolloid Z. **79**, 91 (1937), **84**, 199 (1938)

[2]) H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin* 1932, str. 453.

[3]) Katsumoto Atsuki i Saburo Okaima, J. Soc. Chem. Ind. Japan. **39**, 57 B (1936), referat „*Papier-fabrikant*", **35**, 5 (1937) — Elöd i Schmidt-Bienenberg, Z. physik. Chem. B, **25**, 27 (1934).

ną uwagę na stronę ilościową, ważąc możliwie wszystkie resztki pozostałe na ściankach naczyń i na sączkach (batyście); otrzymaliśmy wtedy w sumie 94% wydajności (80,5% frakcyj, 12,5% resztek, 1% pozostałości po odparowaniu roztworu).

Lepkość produktów mierzyliśmy w roztworach chloroformowych w wiskozymetrze Ostwalda, skalibrowanym w sposób opisany w poprzedniej pracy. Wiskozymetr miał kapilarę 18,6 cm długości i 0,50 mm średnicy. Czas przepływu wody pod własnym ciśnieniem wynosił 114,6 sek. Najkrótszy czas przepływu, przy którym prawo Poiseuille'a stosowało się do wiskozymetru, wynosił 74 sek. Średnie ciśnienie hydrostatyczne wyznaczono przez kalibrowanie wodą na 182,1 $\pm 0,3$ mm słupa wody; chloroform i badane roztwory posiadały gęstość 1,480, przepływały więc pod ciśnieniem 269,4 mm słupa wody. Wyznaczona pod trzema różnymi ciśnieniami lepkość chloroformu względem wody wynosiła średnio 0,5630 $\pm$ 0,4%, gdy z podanych w tablicach Landolta-Börnsteina danych obsolutnych wynika wartość 0,5636. Czas przepływu chloroformu pod własnym ciśnieniem wynosił 44,8 sek., tj. był zbyt krótki dla stosowanego wiskozymetru; lepkości względne obliczano w stosunku do fikcyjnego czasu przepływu 43,6 sek., jaki daje się obliczyć z lepkości chloroformu przy założeniu stosowalności prawa Poiseuille'a.

Wyniki podaje tablica 1, w której frakcje macierzyste (otrzymane przez wytrącanie wodą z roztworu w mieszaninie kwasu octowego i acetonu) oznaczone są cyframi rzymskimi, frakcje otrzymane przez powtórne frakcjonowanie—tymiż cyframi z wskaźnikami arabskimi.

Tablica 1 podaje wydajności frakcyj wtórnych otrzymanych z 1 g frakcji macierzystej, czasy przepływu t oraz lepkości właściwe $\eta_{wł.}$ roztworów chloroformowych o stężeniu 0,25 g na 100 cm³ rozpuszczalnika i wreszcie niejednorodność frakcyj macierzystych, tj. największą różnicę lepkości frakcyj wtórnych wyrażoną procentowo w stosunku do lepkości właściwej frakcji bardziej lepkiej.

Zgodnie z przewidywaniem powtórne frakcjonowanie wykazało, że frakcje pierwotne (macierzyste) nie stanowią produktów jednorodnych. Stopień niejednorodności poszczególnych frakcyj waha się w szerokich granicach, dla celuloz drzewnych od 15 do 35%, w dwóch przypadkach (frakcja I z surowca *F* i frakcja IV z surowca *B*) przekracza nawet 50%. Zależność stopnia niejednorodności frakcyj od ich numerów nie daje się zauważyć; należy jednak zaznaczyć, że wysoki stopień niejednorodności frakcji IV z surowca *B* daje się wytłumaczyć dużą wydajnością tej frakcji. Niejednorodność frakcyj z lintersu jest wyraźnie niższa (4,1 — 10,3%), co jest spowodowane stwierdzoną już poprzednio znacznie większą jednorodnością tego surowca. Mimo stwierdzonej niejednorodności frakcyj macierzystych są

TABLICA 1

Frakcja	Wydajność w g	t sek.	$\eta_{wł.}$	Niejednorodność w %
I Surowiec *C*				
II	—	92,0	1,110	34,5
II$_1$	0,238	103,1	1,365	—
II$_2$	0,296	82,6	0,894	—
III	—	80,4	0,844	17,8
III$_1$	0,410	81,2	0,863	—
III$_2$	0,363	74,5	0,709	—
IV	—	72,1	0,654	—
II Surowiec *F*				
I	—	79,6	0,826	53,0
I$_1$	0,222	64,1	0,470	—
I$_2$	0,343	87,2	1,000	—
II	—	92,1	1,113	19,4
II$_1$	0,308	96,7	1,218	—
II$_2$	0,080	87,1	0,998	—
II$_3$	0.565	86,4	0,982	—
III	—	82,5	0,892	14,4
III$_1$	0,171	84,4	0,936	—
III$_2$	0,529	78,7	0,801	—
IV	—	77,0	0,766	—
III. Surowiec *E*				
I	—	83,5	0,915	23,6
I$_1$	0,349	76,9	0,764	—
I$_2$	0,197	84,7	0,943	—
I$_3$	0,050	75,0	0,720	—
II	—	94,3	1,163	30,0
II$_1$	0,181	99,6	1,285	—
II$_2$	0,070	89,4	1,050	—
II$_3$	0,288	82,8	0,899	—
III	—	83,4	0,913	20,0
III$_1$	0,271	88,5	1,030	—
III$_2$	0,448	79,5	0,824	—
IV	—	74,7	0,713	—
IV. Surowiec *B*				
I	—	105,4	1,418	22,7
I$_1$	0,337	110,3	1,530	—
I$_2$	0,345	95,2	1,183	—
II	—	103,6	1,377	23,8
II$_1$	0,326	109,3	1,507	—
II$_2$	0,357	93,7	1,149	—
IV	—	84,4	0,936	54,7
IV$_1$	0,245	93,1	1,135	—
IV$_2$	0,312	87,8	1,014	—
IV$_3$	0,065	66,0	0,514	—
V. Linters.				
I	—	105,4	1,418	4,1
I$_1$	0,17	104,0	1,385	—
I$_2$	0,22	106,0	1,431	—
I$_3$	0,23	103,4	1,372	—
II	—	114,2	1,620	10,3
II$_1$	0,21	115,0	1,638	—
II$_2$	0,20	110,2	1,528	—
II$_3$	0,30	107,7	1,470	—
III	—	108,0	1,477	7,7
III$_1$	0,17	109,0	1,500	—
III$_2$	0,31	107,0	1,454	—
III$_3$	0,06	104,0	1,385	—
IV	—	103,5	1,374	—

one na ogół dość ostro odgraniczone od siebie pod względem lepkości swych frakcyj wtórnych.

W trzech przypadkach, w których lepkości frakcyj wtórnych należących do sąsiednich frakcyj macierzystych „zachodzą na siebie", różnice nie przekraczają lub przekraczają nieznacznie możliwe błędy doświadczenia. Większa różnica występuje tylko raz (surowiec E, frakcje II_3, III_1), poza tym frakcja I i II surowca *B* są praktycznie identyczne. Wynikałoby stąd, że porywanie części dalszych frakcyj zachodzi przy wytrącaniu na ogół w bardzo nieznacznym stopniu.

Ocena jednorodności surowców na podstawie powtórnego frakcjonowania daje oczywiście inne wyniki niż na podstawie jednego frakcjonowania, niejednorodność jest mianowicie wyższa. Wobec tego, że (wyjąwszy surowiec *B*) poddawaliśmy powtórnemu frakcjonowaniu tylko pierwsze trzy frakcje pierwotne, wyniki porównujemy z otrzymanymi przez jednorazowe frakcjonowanie z mieszaniny kwasu octowego z acetonem nie uwzględniając frakcji IV; zamieszczona w tablicy 2, niejednorodność z lepkości frakcyj pierwotnych dotyczy (z wyjątkiem surowca *B*) mieszaniny trzech pierwszych frakcyj. Z tego względu liczby te nie pokrywają się z podanymi w poprzedniej pracy, obliczonymi z uwzględnieniem frakcji IV. Następująca tablica zawiera niejednorodność względną surowców (bez frakcji IV), tj. największą różnicę lepkości frakcyj badanych wyrażoną procentowo w stosunku do najwyższej lepkości, obliczoną z lepkości frakcyj pierwotnych oraz wtórnych.

TABLICA 2.

Porównanie niejednorodności surowców, obliczonej z wyników pierwotnego i powtórnego frakcjonowania.

	Celuloza C	F	E	B	Linters
z lepkości frakcyj pierwotnych	24,0	19,9	21,5	34,0	8,8
z lepkości frakcyj wtórnych	48,1	34,2	35,9	66,4	16,1

Z tablicy 2 wynika, że powtórne frakcjonowanie zwiększyło w przybliżeniu dwukrotnie skrajną względną rozpiętość między lepkościami frakcyj. Kolejność surowców pod względem jednorodności nie uległa jednak zmianie; wynikałoby stąd, że dla porównania surowców z sobą powinno wystarczyć jedno frakcjonowanie.

W dwóch przypadkach (dla surowców *B* i *C*) przeprowadziliśmy również p i e r w s z e frakcjonowanie acetylocelulozy przez wytrącanie alkoholem metylowym z roztworu chloroformowego, w celu sprawdzenia czy metoda ta da wyniki analogiczne do otrzymanych przez wytrącanie wodą z roztworu w mieszaninie kwasu octowego z acetonem. W tym celu produkt acetylowania po oddzieleniu frakcji „zerowej" wytrąciliśmy całkowicie wodą, po przemyciu i wysuszeniu rozpuściliśmy w chloroformie i frakcjonowaliśmy przez cząstkowe wytrącanie metanolem. Wyniki zawiera tablica 3.

TABLICA 3.

Lepkości frakcyj acetylocelulozy wytrąconych z roztworu chloroformowego

Frakcja	Wydajność w g	*t* sek.	$\eta_{wł.}$
Surowiec *B*; użyto 2,8 g acetylocelulozy.			
„Całość"	—	95,9	1,200
I	0,69	110,4	1,533
II	0,43	94,2	1,161
III	0,94	91,6	1,101
IV	0,10	59,6	0,367
Surowiec *C*: użyto 10 g acetylocelulozy			
„Całość"	—	94,0	1,156
I	2,69	116,7	1,677
II	0,98	97,1	1,227
III	3,34	93,0	1,133
IV	2,12	86,6	0,986

Okazuje się, że stosując tę metodę otrzymuje się kolejno frakcje o lepkościach malejących systematycznie. Wynik ten należy uznać za normalny, ponieważ przede wszystkim wytrąca się najbardziej lepka, a więc najtrudniej rozpuszczalna frakcja. Taki sam wynik otrzymaliśmy w innym doświadczeniu, w którym frakcjonowaliśmy tą metodą inaczej spreparowaną trójacetylocelulozę. W wyniku frakcjonowania poprzednią metodą (z mieszaniny kwasu octowego z acetonem) takie zachowanie się zostało stwierdzone w przypadku celulozy bawełnianej, celuloz zdegradowanych (z alkalicelulozy dojrzałej) i jedwabiu, natomiast w przypadku acetyloceluloz z normalnych surowców drzewnych największą lepkość zawsze posiadała frakcja II, nie I. Różnica dałaby się wytłumaczyć jedynie przez założenie, że przypuszczalne domieszki powodujące obniżenie lepkości frakcji I wytrąconej z roztworu w mieszaninie kwasu octowego z acetonem w inny sposób zachowują się w roztworze chloroformowym (bądź wytrącają się z dalszymi frakcjami, bądź pozostają w roztworze). Ostateczne rozwiązanie tej kwestji byłoby osiągalne tylko w drodze wyodrębnienia i zbadania tych ewentualnych domieszek.

Wynikom liczbowym tych doświadczeń można przypisać znaczenie wyłącznie orientacyjne, to też nie wyciągamy z nich żadnych wniosków na temat niejednorodności surowców i jej zgodności z niejednorodnością wyznaczoną poprzednią metodą.

Nie potrafimy również wyjaśnić uderzająco dużej lepkości frakcji I z surowca *C*, przewyższającej pod tym względem nawet frakcje lintersu (tablica 1, V). Wysoka stosunkowo lepkość frakcji IV spowodowana jest nato-

miast niewątpliwie zbyt dużą wydajnością tej frakcji.

W celu dodatkowego sprawdzenia samej metody frakcjonowania wykonano jeszcze jedno doświadczenie, polegające na rozfrakcjonowaniu sztucznie przygotowanej mieszaniny dwóch uprzednio wyodrębnionych frakcyj acetylocelulozy o różnej lepkości. W tym celu dwukrotnie rozfrakcjonowano acetylocelulozę z lintersu, zmieszano z sobą równe ilości (po 0,7 g) frakcyj wykazujących największą różnicę lepkości (o lepkościach właściwych 1,446 i 1,335), mieszaninę rozpuszczono w chloroformie i frakcjonowano przez cząstkowe wytrącanie metanolem. Otrzymano następujące wyniki:

TABLICA 4.

Lepkości frakcyj otrzymanych z mieszaniny równych ilości frakcyj o lepkościach 1,446 i 1,335.

Frakcja	Wydajność w g	t sek.	$\eta_{wł.}$
I	0,30	109,3	1,507
II	0,21	108,7	1,496
III	0,10	103,3	1,370
IV	0,63	101,8	1,335

Uwzględniając nieuniknione błędy doświadczenia oraz straty przy frakcjonowaniu dochodzimy na podstawie przytoczonego materiału do wniosku, że frakcjonowanie mieszaniny dwóch produktów prowadzi z dostateczną dokładnością do ich ponownego wydzielenia. Pierwsze dwie frakcje posiadają lepkości zbliżone do lepkości jednego, ostatnie dwie—do lepkości drugiego składnika. Nie otrzymano natomiast frakcyj o lepkościach pośrednich, które odpowiadałyby mieszaninom obu składników.

Streszczenie.

Celem zbadania, w jakiej mierze niejednorone są frakje acetylocelulozy otrzymane w sposób opisany w pierwszym przyczynku, oraz sprawdzenia, czy wytrącane w danych warunkach frakcje nie porywają z sobą mniej lepkich części produktu, wykonano powtórne frakcjonowanie powyższych frakcyj acetylocelulozy.

Frakcjonowanie to przeprowadzono przez cząstkowe wytrącanie alkoholem metylowym acetylocelulozy z roztworów frakcyj pierwotnych w chloroformie.

Stwierdzono, że niejednorodnośc frakcyj pierwotnych waha się dla lintersu od 4 do 10%, dla pozostałych surowców—od 14 do 55%, niezależnie od numeru frakcji i rodzaju surowca.

Pierwsze frakcjonowanie uznać należy za poprawne, ponieważ lepkości frakcyj wtórnych otrzymanych nawet z sąsiednich frakcyj macierzystych nie zachodzą na siebie.

Poprawności metody frakcjonowania z chloroformu dowodzi doświadczenie, w którym rozfrakcjonowano sztucznie przygotowaną mieszaninę dwóch frakcyj o różnych lepkościach, ponieważ udało się w granicach błędów doświadczenia ponownie wydzielić składniki.

SUMMARY.

On non-homogeneity of different kinds of cellulose.

In order to determine the non-homogeneity of cellulose acetate fractions obtained according to the method described in the previous paper[1]), and in order to verify if the fractions precipitated at given conditions do not carry away any amount of less viscous components of the product—a second fractionation of the above cellulose acetate fractions has been carried out. This fractionation consisted in precipitating the cellulose acetate from chloroform solutions of the fractions yielded by the first fractionation, by adding methanol.

It has been found that the relative non-homogeneity of the original fractions fluctuates in the case of linters within the limits from 4 to 10 per cent. in the case of the other raw materials, however, from 14 to 55 per cent, irrespective of the fraction number and of the kind of the raw product used. The first fractionation is rather accurate, since the secondary fractions obtained even from neighbouring primary fractions have in most cases viscosity values which do not overlap each other.

The correctness of the method is also confirmed by an experiment in which an artificially prepared mixture of two fractions of different viscosity has been subjected to a fractionation which yielded again both initial products, separated within the experimental error.

Wzbogacanie fosforytów niezwiskich[1])

Sur l'enrichissement des phosphates de Niezwiska

Inż. S. LIPCZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy Dział Nieorganiczny.

Komunikat 103

Nadeszło 12 października 1938

Zagadnienie eksploatacji i racjonalnego zużytkowania krajowych fosforytów było tematem wielu prac badawczych geologicznych, chemicznych i nawozowych w których ustalono zasoby i jakość surowca, możliwości jego chemicznego przerobu i bezpośredniego zastosowania. Prace te przerwane w okresie gospodarczego kryzysu stają się

[1]) Referat wygłoszony na posiedzeniu Sekcji Przemysłowej IV Zjazdu Chem. Polskich w Wilnie w 1938 r.

obecnie aktualne; wyrazem tego, między innymi są, obrady i rezolucje Katowickiego Zjazdu Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Związku Inż. Chem. oraz artykuły badaczy, którzy pracowali lub pracują nad polskimi fosforytami[2]).

Jedną z zasadniczych przyczyn nie stosowania na większą skalę fosforytów krajowych w naszym przemyśle nawozowym jest niska w nich zawartość kwasu fosforowego, (dla fosforytów niezwiskich przeciętna zawartość P_2O_5 w surowcu z górnej warstwy pokładu wynosi 9,2%, dla warstwy dolnej uboższej, cyfra ta stanowi 1,6%[3]), z tego też względu najważniejszym problemem jest koncentracja surowca do takiej procentowości, któraby umożliwiała jego racjonalną przeróbkę chemiczną. Wysokoprocentowe fosforyty oczyszcza się na drodze mechanicznej przy zastosowaniu szeregu aparatów używanych w przemyśle wzbogacenia rud (płuczki bębnowe, rynny potrząsane itp.). Ten rodzaj pracy daje jednak znaczne straty w odpadach, które w przypadku przerabiania surowca niskoprocentowego byłyby odpowiednio wyższe; równocześnie zaś takie zanieczyszczenia, jak węglan wapniowy, krzemionka, tlenki żelaza i glinu tą drogą racjonalnie usunąć się nie dadzą.

Obszerne i na dużą skalę prowadzone badania prof. Tokarskiego i współpracowników[4]) nad zagadnieniem koncentracji fosforytów niezwiskich wykazały techniczne możliwości uzyskania produktu o 20% P_2O_5 przy czym stosując w pracy aparatury koncentracyjnej ręczne wybieranie konkrecyj uzyskano produkt o 25% P_2O_5

Nowoczesne sposoby koncentracji ubogich fosforytów korzystają w szerokim zakresie z metod flotacyjnych; amerykańskie kopalnie fosforytów flotują odpady z płuczek, podwyższając w ten sposób w znacznym stopniu wydajność eksploatacji; nie mniejsze znaczenie posiada flotacja dla przemysłu fosforowego sowieckiego; prowadzone są tam obszerne prace badawcze nad flotacją licznie występujących na terenie Rosji fosforytów niskoprocentowych; przy eksploatacji olbrzymich pokładów apatytu na półwyspie Kola stosowana jest flotacja dla uzyskania wysokoprocentowego koncentratu (ok. 40% P_2O_5).

Zasady flotacji minerałów nie posiadających charakteru rud omawiają specjalne podręczniki i publikacje poświęcone tym procesom; wobec ograniczonego czasu nie będą one w tym referacie przytaczane. Zaznaczyć należy, że w procesach tych zjawisko tworzenia się na minerale cennym niezwilżających się wodą błon, tłumaczone jest w większości przypadków przez chemiczną reakcję powierzchni minerału z odczynnikiem flotacyjnym (kolektorem). W przypadku apatytów i fosforytów, jako kolektory stosowane są kwasy tłuszczowe o dużym łańcuchu, ich sole sodowe, kwasy naftenowe i ich pochodne sulfonowe. Odczynniki te reagują z $Ca_3(PO_4)_2$ wytwarzając trudnorozpuszczalne odpowiednie mydła wapniowe, których jednocząsteczkowa warstwa powoduje niezwilżalność całego minerału. Reakcję tę można przedstawić następująco:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6\,RCOO^{\cdot} = 3\,Ca(RCOO)_2 + 2\,PO_4^{\cdot\cdot\cdot} \quad (1)$$

Towarzyszące apatytom i fosforytom zanieczyszczenia (kwarc, krzemiany), ze względu na podobieństwo w budowie powierzchni w pewnym stopniu podobnie reagują z kolektorem; wobec tego unoszą się do góry wraz z minerałem cennym. Dla przeciwdziałania temu stosowane jest jako środek cisnący szkło wodne. Substancja ta adsorbowana na ziarnach kwarcu lub krzemianów powoduje ich zwilżanie się i pozostawanie na dnie aparatu.

Natomiast węglanu wapnia nie udało się dotychczas usunąć z fosforytów przez flotację; przyczyną tego jest duża analogia w procesach powierzchniowych, zachodzących między przytoczonymi wyżej kolektorami, a fosforanem i węglanem wapnia (reakcja 1).

W pracy, której część jest tematem niniejszego referatu badane są możliwości zastosowania flotacji dla koncentracji fosforytów polskich; najpierw zajęto się fosforytami niezwiskimi.

Próbki fosforytów z którymi pracowano posiadały skład następujący:

1. materiał surowy P_2O_5—11,29%; SiO_2 —18,9%; CO_2—15,8%.

2. materiał pochodzący z zapasów, zebranych przez Komisję do badań złóż fosforytonośnych, powołaną przez Ministerstwo Rolnictwa w 1927 r. Materiał ten dostarczony przez pp. prof. M. Kowalskiego i dr. A. Morawieckiego, poddawany był na terenie kopalni pewnemu oczyszczaniu od marglisto-wapiennego spoiwa, tak że skład posiadanej próby był następujący: P_2O_5—18,6% SiO_2—24,7%; CO_2—10,29%; poza tym drobne ilości SO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, substancyj organicznych.

Skład chemiczny próbek wskazuje, że jako silne zanieczyszczenie występuje tu węglan wapniowy, którego jak wspomniano nie można usunąć przez flotację. Istnieje cały szereg patentowanych sposobów oczysz-

[2]) Zebranie Dyskusyjne Sekcji Przem. Nieorg. Z. I. Ch w sprawie krajowych surowców fosforowych. Przegląd chem. 2., 98, 214, 215, (1937)

[3]) J. Tokarski. *Zagadnienie fosforytów niezwiskich* Kosmos. Ser. A. **56**, 98 (1931).

[4]) l. c.

czania fosforytów od węglanu[5]) są one jednak na ogół za drogie; pewne widoki mogą mieć metody oparte na specjalnie prowadzonym mieleniu i szlamowaniu.

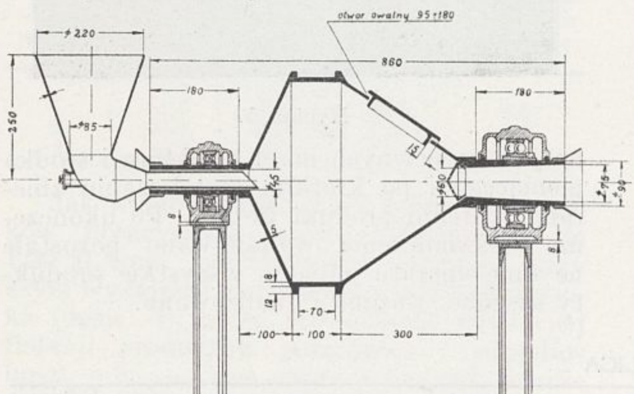
Przy mieleniu fosforytów uzyskuje się, zależnie od sposobu rozdrabniania, pewne ilości pyłu, który można wydzielić przez przepłukanie mlewa wodą. Otrzymuje się wówczas ziarno, w którym zawartość węglanu znacznie spada.

Wskazuje to tablica 1.

TABLICA 1.

Rozdrobnienie ocz./cm²	Skład mączki odszl.			Skład szlamu		
	P_2O_5 %	SiO_2 %	CO_2 %	P_2O_5 %	SiO_2 %	CO_2 %
Całość	11,29	15,9	15,8			
225 — 500 tłuczone w moździerzu	20,7	17,01	3,23	7,96	16,14	21,4
900 — 1600 mielone w młynie	16,15	19,76	5,16	8,18	14,2	23,0

Jak widać z tych danych przez odszlamowanie można w znacznym stopniu usunąć węglan wapniowy z fosforytów; proces ten ważny jest również z tego względu, że powstający przy mieleniu fosforytów szlam wywiera ujemny wpływ na późniejszą flotację. Odszlamowanie można przeprowadzić technicznie w miskowym klasyfikatorze, stosowanym do wzbogacania rud.



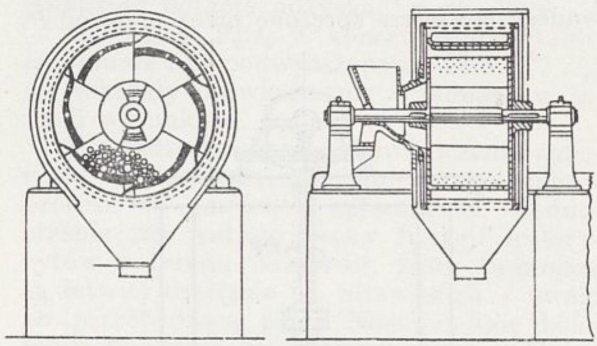
Rycina 1.

Z uwagi na to, że tworzące szlam wysoko rozdrobnione frakcje surowca zawierają również i dość znaczne ilości fosforytu, należy prowadzić mielenie w ten sposób, by szlamu otrzymywać możliwie najmniej, natomiast najwięcej ziarna grubszego.

Badania nad doborem odpowiedniego typu młyna ustaleniem ogólnych warunków mielenia przeprowadzamy na szeregu półtechnicznych młynów kulowych, pracujących na drodze mokrej.

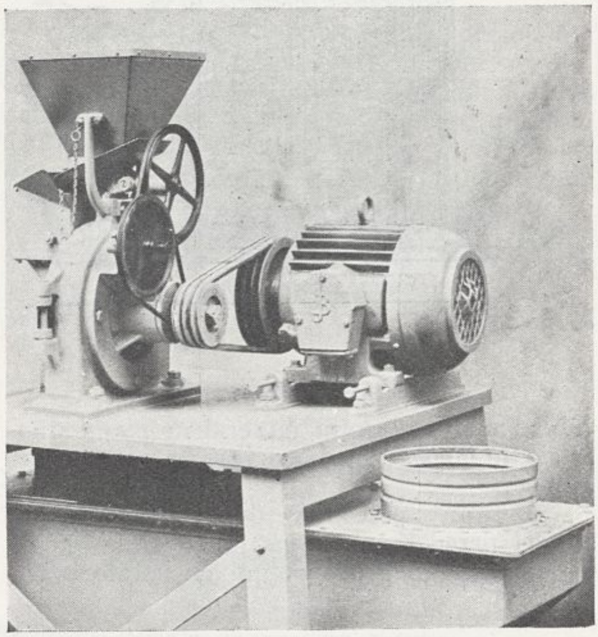
[5]) Przemysł chem. **22**. 138 (1938).

Rycina 1 przedstawia używany przez nas młyn typu Hardinga. Stożkowy kształt tego młyna i różne rozmiary kul umożliwiają przemiał, w którym unika się niepotrzebnego i szkodliwego zbyt silnego rozdrabniania.



Rycina 2.

Rycina 2 przedstawia młyn sitowy, typu Kruppa, w którym frakcja zmielona jest usuwana w sposób ciągły; młyn ten może pracować zarówno na sucho, jak i na mokro.

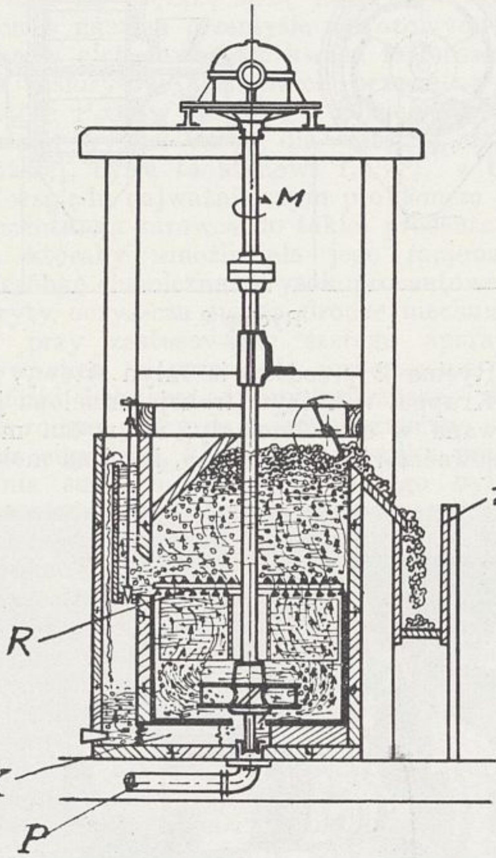


Rycina 3.

Próby mielenia przeprowadzane są również w młynku laboratoryjnym typu *M A G* (rycina 3) o zasadzie dizmembratora. Należy się spodziewać uzyskania w tym młynie ziarna zawierającego mniejsze ilości pyłu, który jest jednocześnie usuwany przy pomocy specjalnego urządzenia odpylającego (nieuwidocznionego na rycinie).

Właściwe doświadczenia flotacyjne prowadzono w dwu aparatach pojemności 1 litr i 5,9 litra zbudowanych na wzór technicznego typu *Minerals Separation*, który przedstawiony jest na rycinie 4.

Aparat ten jest podzielony na dwie części przy pomocy specjalnego rusztu *R*; w części dolnej odbywa się silne mieszanie mieszadłem *M*, które jednocześnie powoduje zasysanie zawiesiny wraz z powietrzem przez kanał *K*; można tu również doprowadzać powietrze sprężone przez przewód *P*.



Rycina 4.

Obładowana cennym minerałem piana unosi się do góry i zgarniana jest do rynny zbierającej.

Używany przez nas duży laboratoryjny model przedstawiony jest na rycinie 5.

Po szeregu prób wstępnych ustalono następującą metodykę doświadczeń flotacyjnych:

Odważoną ilość fosforytu o wybranym rozdrobnieniu, wprowadzano do aparatu, dodawano taką samą na wagę ilość wody destylowanej i mieszano mieszadłem mechanicznym przez określony czas i z ustaloną szybkością obrotów; na początku mieszania wprowadzono oznaczone ilości odczynników flotacyjnych. Wprowadzano następnie z określoną szybkością powietrze i zbierano unoszącą się pianę, obładowaną minerałem, który tworzył koncentrat flotacyjny. Gdy unoszenie się minerału praktycznie ustawało, dodawano jeszcze pewnych ilości kolektora i środka pieniącego i po krótkim wymieszaniu zbierano pośredni produkt flotacji. Po ukończeniu doświadczenia wydobywano pozostałe na dnie aparatu odpady, wszystkie produkty suszono, ważono i analizowano.



Rycina 5.

TABLICA 2.

L. p.	Ilość odcz. fotacyjnych w kg/tonnę	Rozdrobnienie w otw/ $/cm_2$	Produkty											Straty podczas procesu %
			Koncetrat				Prod. pośr.				Odpady			
			czas zbier.	ilość %	Skład		czas zbier.	ilość %	Skład		ilość %	Skład		
					SiO_2	P_2O_5			SiO_2	P_2O_5		SiO_2	P_2O_5	
1	Kw. olein. 2 Szkło wod. 0,7 NaOH 0,016 Śr. pien. 1,44	900 1600	30′	21,45	11,5	23,8	60′	31,15	16,8	22,1	42,0	69,56	7,14	5,5
2	Kw. naft. 1,18 Szkło w. 0,7 Soda 1,19 Śr. pien. 0,39	900 1600	45′	56,16	10,85	24,22	5′	2,34	15,0	22,75	39,55	55,82	9,51	2,0
3	,,	—900	13′	28,21	8,65	22,6	25′	7,41	9,89	20,08	61,41	38,21	14,16	2,89

W doświadczeniach dążono do uzyskania koncentratu flotacyjnego o możliwie najwyższej zawartości P_2O_5 przy jak najmniejszych stratach w odpadach. W tym celu zbadano szereg substancyj pod względem ich przydatności na odczynniki flotacyjne i ustalono konieczne ich ilości, dobierano optymalne warunki rozdrobnienia, chemicznego charakteru zawiesiny, czasu działania odczynników flotacyjnych, szybkości mieszania itp.

Stosowane były następujące odczynniki flotacyjne: jako kolektory—kwas oleinowy i kwasy naftenowe; różne inne produkty otrzymywane przy przeróbce ropy naftowej używano jako środki pieniące; prócz tego stosowano szkło wodne do ciśnięcia kwarcu oraz ług sodowy i sodę do regulacji alkaliczności.

Z uwagi na dużą różnicę w cenie kwasu oleinowego w stosunku do kwasów naftenowych (kw. olein. 180 zł. za 100 kg a kw. naftenowe—60 zł. za 100 kg) dokładne badanie warunków procesu przeprowadzono przy zastosowaniu tych ostatnich. Charakterystyczne wyniki kilku doświadczeń przedstawia tablica 2.

Na podstawie wyników tablicy 2 wykonano przeliczenia kosztów odczynników, wydajności koncentratów, strat w odpadach i wskaźników rozdziału[6]); dane te przedstawia tablica 3.

TABLICA 3.

L. p.	Wydajność koncentr. %	Straty w odpadach %	Wskaźnik rozdziału	Koszt. odcz. flotacyjnych w zł/tonnę
1	31,8	18,7	3,85	4,6
2	56,6	20,6	3,36	1,2
3	36,7	50,1	2,7	1,2

Jak widać z tablic 2 i 3 koszt odczynników flotacyjnych można zredukować do 1,20 zł./tonę przerabianego surowca, przy czym wydajność koncentratu jest dość wysoka (dośw. 2); przez prowadzenie powtórnej flotacji produktów pośrednich i odpadów koszt odczynników może wzrosnąć jeszcze o około 50%, co jednak nie powinno przekroczyć ram opłacalności.

Jak wskazuje doświadczenie 3 można prowadzić flotację w warunkach rozdrobnienia zbliżonych do możliwości technicznych, mianowicie z ziarnem przechodzącym przez sito 900 ocz./cm² i zawierającym znaczne ilości materiału silniej rozdrobnionego. Wypływające w tym wypadku duże straty w odpadach (tablica 3 dośw. 3) można przez powtórną flotację odzyskać w ok. 80%.

Zawartość P_2O_5 w koncentratach (tablica 2) może być podwyższona do 26,5 i 27,7% co wskazały doświadczenia wykonane w innych warunkach.

Prowadzone obecnie doświadczenia zmierzają do dokładnego ustalenia warunków procesu w granicach opłacalności. Jednocześnie zaś podjęto próby flotacji fosforytów z terenu Niżniowa; złoża tamtejsze są łatwiej dostępne od niezwiskich z uwagi na przechodzącą przez Niżniów linię kolejową; ponieważ zaś fosforyt niżniowski zawiera tylko nieznaczne ilości węglanu wapniowego, więc flotacja powinna dać tu rezultaty lepsze niż dla fosforytów niezwiskich. Praca ta jest w toku; dotychczasowe wyniki są dość pomyślne.

Streszczenie

Prace nad zagadnieniem koncentracji fosforytów polskich rozpoczęto od fosforytów niezwiskich. Przeprowadzono badania nad ich przemiałem na różnych typach młynów, celem wybrania takich warunków mielenia, by uniknąć możliwie najbardziej, niepotrzebnego, zbyt silnego rozdrabniania surowca.

W doświadczeniach flotacyjnych zbadano szereg warunków procesu oraz określono stopień wzbogacenia koncentratu i jego wydajność, koszt odczynników flotacyjnych i straty w odpadach (tablica 3).

ZUSAMMENFASSUNG.

Anreicherung polnischer Phosphorite

Die Arbeiten über die Anreicherung polnischer Phosphorite wurden mit den Phosphoriten von Niezwiska begonnen.

Es wurden verschiedene Mühlentypen durchgeprüft um solche Bedingungen des Mahlens zu finden, welche eine unnötigerweise zu weitgehende Zerkleinerung des Mahlgutes möglichst zu vermeiden gestatten.

Bei darauf folgenden Flotationsversuchen wurde eine Reihe von Bedingungen dieses Prozesses durchgearbeitet und der erreichbare Grad der Anreicherung, sowie die Ausgibigkeit an Konzentrat wurde bestimmt, desgleichen die Kosten der Reagentien bei der Flotation und die Verluste im Abfall (Tafel 3).

[6]) A. Gaudin. *Flotation* str. 449.

Ein Ausblick auf die hochpolymere Chemie

Un aperçu de la chimie des composés à haut degré de polymerisation

Von H. MARK

I Chemisches Institut der Universität Wien

Eingegangen am 10 Octomber 1938

I. Einleitung.

Als das grosse architektonische Gebäude der organischen Chemie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts aufgebaut wurde, enthielt es nicht nur eine riesige Anzahl von neuen Substanzen mit interessanten und wertvollen Eigenschaften, sondern auch eine Reihe von mehr oder weniger allgemeinen Gesetzen über die Verhältnisse zwischen der Struktur und der Beschaffenheit eines Moleküls. Man bemerkte zum Beispiel, dass die Anwesenheit von bestimmten Atomgruppen (OH, NH_2, HSO_3) die Wirkung von Wasserlöslichkeit hatte, dass andere Verbindungen von Atomen dem Molekül die Eigenschaft des Farbstoffes gaben, andere wieder machten es zu einem Schlafmittel, zu einem Explosivstoff usw. Alle diese Gesetze erschienen nicht plötzlich in einer klaren und bestimmten Form, aber sie wurden langsam in der Wissenschaft der Chemie erkannt. Sie wurden alle zuerst als vorläufige Regeln formuliert, um dann im Laufe der Zeit mit Hilfe des ständig anwachsenden experimentellen Materials ausgebaut zu werden. Einige von ihnen bestanden diese Prüfung nicht erfolgreich; sie sind heute vergessen und im allgemeinen kennen wir sie nicht mehr; andere blieben bestehen und repräsentieren unsere gegenwärtige Kenntnis über die Möglichkeiten, ein Molekül mit den gewünschten Eigenschaften zu konstruieren. Sie können wie Leitsätze der präparativen organischen Chemie betrachtet werden und sind von grösstem Wert für alle synthetischen Arbeiten in der chemischen Industrie.

Gegenwärtig ist eine andere organische Chemie in voller Entwicklung: die Chemie der hochmolekularen Substanzen. Obwohl diese aus denselben Atomen aufgebaut sind wie die normalen organischen Moleküle, nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, und nur manchesmal andere Elemente wie Schwefel, Chlor usw. enthalten, haben sie ein unverhältnismässig höheres Molekulargewicht. Während das einzelne Molekül einer normalen organischen Substanz wie Benzol, Harnstoff oder Naphtalin ein Molekulargewicht in der Höhe von hundert hat, weisen die hochpolymeren Körper wie Proteine, Cellulose, Kautschuk, Polystyron, Polyvinylchlorid usw. ein Molekulargewicht von mehreren Tausend auf.

Zuerst fand man sie nur in der lebens den Natur als Gerüstsubstanzen und al- Harz, heute kennen wir eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen, welche uns die Möglichkeit geben, sie künstlich aufzubauen und es scheint, dass sie für die Wissenschaft und Technik immer wichtiger werden. Fast jeden Tag wird ein anderes dieser Polymerisationsprodukte aufgebaut und studiert und in der Industrie stehen wir bereits einer unübersehbaren Zahl von kaufmännischen Namen gegenüber wie Neopren, Dupren, Buna, Perspex.

Bei diesem Stand der Dinge müssen wir bemüht sein, nicht nur eine täglich ansteigende Zahl von neuen Körpern zu erzeugen, sondern auch einige allgemeine Gesetze über die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften aufzustellen. Sonst würden wir bald jegliche Übersicht über diesen rasch wachsenden Zweig der chemischen Wissenschaft verlieren. Wenn wir zurückblicken auf die Entwicklung der organischen Chemie, können wir nicht erwarten, dass diese Gesetze sogleich vor uns in voller Klarheit stehen, aber sie werden langsam aus dem Nebel auftauchen, welcher die noch unbekannten und geheimnisvollen Regionen unserer Wissenschaft bedeckt. Daher sind wir berechtigt einige vorläufige Regeln über die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften aufzustellen, obwohl wir noch nicht in der Lage sind, ihnen die Form von quantitativen Gesetzen zu geben. Natürlich dürfen wir nicht ausser Acht lassen, dass wir diese Arbeitshypothesen sehr sorgfältig mit dem experimentellen Material prüfen müssen und dass wir sie sofort fallen lassen müssen, wenn sie nicht zufriedenstellend arbeiten.

Es ist der Zweck dieses kurzen Artikels einige möglichen Ansichten in der Richtung der Auffindung der benötigten Regeln zu beschreiben.

2) Einige wichtige Einzelheiten.

Unser tatsächliches experimentelles Wissen von Polymerisationsreaktionen veranlasst uns, einige charakteristische Daten für ein hochmolekulares Beispiel aufzustellen, von welchen die endgültigen Eigenschaften des Materials in sehr wichtiger Weise abhängen.

a) Die chemische Natur des monomeren Materials: es kann entweder aliphatisch oder aromatisch sein; es kann ein Kohlenwasserstoff, ein Ester, ein Chlorid oder ein Keton sein; es kann eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Tabelle 1 gibt einen Überblick über das wichtigste Material bezüglich seiner chemischen Beschaffenheit.

TABELLE 1.

Chemischer Charakter der Grundmoleküle.

Gattung des Grundmoleküls	Chemische Formel	Polymerisat
Kohlenwasserstoff	$CH_2=CH_2$	Polyethylen
	$CH_3-CH=CH-CH_3$	Oppanol
	$CH_2=CH-CH=CH_2$	Buna
	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	Kautschuk
	$CH_2=CH(C_6H_5)$	Trolitul
Ester	$CH_2=CH.OOC.CH_3$	Vinylit
	$CH_2=CH-CO.OCH_3$	Plexigum
	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	Perspex
Alkohol	$(CH_2=CHOH)_n$	Vinarol
Chlorid	$CH_2=CHCl$	Igelit

b) Die (durchschnittliche) Länge der Hauptvalenzketten, welche den Hintergrund für jede hochpolymere Substanz bilden. Es hängt hauptsächlich von der Art und Weise ab, in welcher das Muster erzeugt wurde, ob die Polymerisation bei hoher oder niedriger Temperatur durchgeführt wurde, mit oder ohne Katalysator usw. Tabelle 2 gibt einige Figuren, um diese Gedanken festzulegen.

TABELLE 2.

Mittlere Länge der Hauptvalenzketten.

Substanz	Beiläufige mittlere Ketengliederzahl
Naturkautschuk	$\sim$ 1000 — 3000
Mastizierter Kautschuk	$\sim$ 200 — 500
Native Cellulose	$>$ 1000
Acetylierte Cellulose	$\sim$ 300 — 600
Hochpolymeres Styrol	$>$ 4000
Mittelpolymeres Styrol	$\sim$ 200 — 500
Niedrigpolymeres Styrol	$\sim$ 50 $\sim$ 100

c) Die innere Biegungsfähigkeit der Hauptvalenzketten. In Uebereinstimmung mit den grundlegenden Ideen der Stereochemie und der Molekularbewegung hat eine sehr lange Kohlenwasserstoff kette einen gewissen Grad von innerer Beweglichkeit gemäss dem Prinzip der freien Drehung um die einzelnen Hauptvalenzbindungen. Diese Beweglichkeit kann vermindert werden durch Substituenten, Doppelbindungen, Ringformation usw. Tabelle 3 gibt einige Beispiele für diese Eigenschaft.

TABELLE 3.

Einige Angaben über die Biegsamkeit von Hauptvalenzketten.

Substanz	Biegsamkeiten der Kette ist
Cellulose	sehr klein
Celluloseester	,,
Polystyrol	,,
Metacrylester (polymer)	mässig
Polyvinylchlorid	,,
Polyvinylalkohol	gross
Polyacrylester	,,
Polyizopren	sehr gross
Polybutadien	,,
Polyisobutylen	,,

d) Hauptvalenzbindungen zwischen den Ketten. In bestimmten Fällen, besonders wenn die monomeren Moleküle mehr als eine Doppelbindung enthalten, ist es möglich, zwischen den langen Ketten Kreuzbindungen zu errichten. Dies stärkt sehr die ganze Struktur des Gitters, macht es widerstandsfähig gegen Hitze, Stoss und Abnutzung, erhöht aber andererseits die Dichtheit und reduziert die Fliesseigenschaften. Diese „Vernetzung" der Ketten mag quantitativ charakterisiert sein durch die Vernetzungszahl, welche die Anzahl der Kreuzbindungen für hundert Kettenbindungen angibt. Eine Vernetzungszahl 3 würde daher heissen, dass wir in dem Beispiel durchschnittlich drei Bindungen quer zu den Ketten von hundert parallel zu ihnen haben. Tabelle 4 gibt Ideen über die Anzahl von Vernetzungen in verschiedenen Materialien. Es muss betont werden, dass gemäss dem vorläufigen Stand unseres derzeitigen Wissens auf diesem Gebiet, alle Zahlen als ganz grobe Schätzungen angesehen werden müssen, aber nichtsdestoweniger können sie als Basis für weitere und bessere Arbeit genommen werden.

TABELLE 4.

Einige Angaben über die Vernetzungszahl.

Substanz	vernetzt
Cellulose u. Derivate	sehr wenig
Kautschuk	,,
Polybutylen, Polystyrol, Polyvinylacetat	,,
Polyvinylchlorid, schwach vulkanisierter Kautschuk	mässig
Polybutadien	stark
Hartgummi	,,
Zyklisierter Kautschuk	,,

3) Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften.

Nachdem wir einige der wichtigsten Zahlen angeführt haben, welche zusammen die Struktur des hochpolymeren Materials cha-

TABELLE 5

Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Aufbau

		Chemische Natur des Grundmoleküls	Länge der Ketten	Biegsamkeit	Vernetzung
Wärmebeständigkeit wird	erniedrigt durch	Fettreste	kurze Ketten	+	gering
	erhöht durch	OH Gruppen	lange Ketten	+	stark
Oelbeständigkeit wird	erniedrigt durch	CH_3, Fettreste, C_6H_5	kurze Ketten	biegsame Ketten	gering
	erhöht durch	OH, Cl, CN	lange Ketten	starre Ketten	stark
Wasserbeständigkeit wird	erniedrigt durch	OH,OCH_3,$COOCH_3$	+	biegsame Ketten	gering
	erhöht durch	CH_3, C_6H_5, Fettreste	+	starre Ketten	stark
Schlagbiegefestigkeit wird	erniedrigt durch	+	kurze Ketten	starre Ketten	gering
	erhöht durch	+	lange Ketten	biegsame Ketten	stark
Abreibefestigkeit wird	erniedrigt durch	+	kurze Ketten	+	gering
	erhöht durch	+	lange Ketten	+	stark
Elektrischer Widerstand wird	erniedrigt durch	OH,OCH_3,$COOCH_3$	+	+	+
	erhöht durch	CH_3, C_6H_5, Fettreste	+	+	+
Reversible (Kautschukartige) Elastizität wird	erniedrigt durch	+	kurze Ketten	starre Ketten	stark
	erhöht durch	+	lange Ketten	biegsame Ketten	gering

rakterisieren, wollen wir versuchen, einige Beziehungen zwischen diesen Zahlen und einigen der interessantesten technischen Eigenschaften zu skizzieren. Für den vorliegenden kurzen Überblick wählen wir die folgenden Eigenschaften: Hitze- Oel- und Wasserbeständigkeit, Stoss- und Abnutzungswiderstand, elektrischer Widerstand und reversible Elastizität. Da sind noch andere, die ebenso wichtig sind als diese, zum Beispiel die Fliesseigenschaften, die Oberflächenhärte oder die dielektrische Konstante, aber dies würde uns hier zu weit führen. Der Einfachheit halber mag es hinreichend sein, die Ergebnisse, welche wir aus dem derzeitigen experimentellen Material kennen, in einer kurzen Tabelle 5 zusammenzufassen, ohne alle Einzelheiten davon zu besprechen.

Am Kopf der Tabelle findet man die verschiedenen Eigenschaften und in den Kolonnen die vier oben erwähnten Variablen, nämlich:

a) Chemischer Wechsel der monomeren Moleküle.
b) Länge der Ketten.
c) Biegungsfähigkeit der Ketten.
d) Vernetzungszahl.

Ein Kreuz bedeutet, dass die Variable die spezielle Eigenschaft nicht ernstlich beeinflusst; wenn ein Einfluss besteht, so ist er in Worten ausgedrückt.

Wir sehen zum Beispiel, dass die Stoss-Kraft vermindert wird durch eine kleine und vergrössert wird durch eine grosse Vernetzungszahl, dass die Wasserresistenz erniedrigt wird durch das Vorkommen von OH- nd OCH_3-Gruppen und vergrössert wird durch Einführung von CH_3-Gruppen oder Fettsäureresten, dass sie aber gar nicht durch die Kettenlänge beeinflusst wird.

Es ist leicht zu sehen, in welcher Weise ein solcher Überblick verwendet werden kann: Nehmen wir an, wir benötigen ein Material mit hohem Hitze-, Wasser- und elektrischem Widerstand und grosser Stoss-Kraft. Wir werden in diesem Falle einen Kohlenwasserstoff mit langen Ketten (biegsam oder nicht) und starker Vernetzung nehmen. Wenn wir ein kautschukartiges benötigen, müssen wir sehr lange und biegsame Ketten ohne viel Vernetzung nehmen. Wenn es ölwiderstandsfähig sein soll, werden wir versuchen, CH_3-Gruppen darin zu vermeiden und wir finden, dass hinsichtlich der Biegungsfähigkeit und der Vernetzungszahl die beiden Eigenschaften: der Oelwiderstandsfähigkeit und der hochreversiblen Elastizität einander widersprechen. Dann hängt es davon ab, ob die Oelwiderstandsfähigkeit oder die hohe Elastizität wertvoller ist um so hoch als möglich gehalten zu werden und wir werden die Vernetzungszahl zugunsten der wichtigeren Eigenschaft wählen. Im Falle des künstlichen Kautschuks z. B. für Pneumatiks dürfte der Wert der reversiblen Elastizität nicht sehr hoch sein (ungefähr 100%) aber Abnutzungs-Kraft und Oelwiderstand sind so wichtig, dass man eine ziemlich hohe Vernetzung bevorzugen wird, so wie es bei allen synthetischen Produkten der Fall ist, die für *Neopren, Buna, Sowpren* oder *Thiokol* verwendet werden.

Man erkennt leicht, wieviele Möglichkeiten für den Aufbau von Substanzen mit sehr interessanten Eigenschaften schon in diesem groben und ungenauen Schema, wie es die Tabelle 5 darstellt, enthalten sind und es muss eindringlich betont werden, dass es unbedingt notwendig ist, jeden einzelnen Fall sehr sorgfältig auszuarbeiten und alle benötigten Eigenschaften und mö-

glichen Ausführungen gegeneinander abzuwägen.

Aber auch wenn es heute noch gar nicht möglich ist, mathematische Ausdrücke hinsichtlich der Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der hochpolymeren Substanzen niederzuschreiben, wird es nicht ganz nutzlos und nicht ganz uninteressant für die Leser dieser Zeitschrift sein, zu erklären, wie man heutzutage praktisch zu arbeiten hat und einige vorläufige und noch unvollständige Regeln aufzustellen, welche uns helfen, unseren Weg durch dieses neue und sicherlich vielversprechende Feld der modernen Chemie zu finden.

STRESZCZENIE.

Rzut oka na chemię ciał wysokospolimeryzowanych.

Z pośród powyższych ciał autor wyodrębnia grupy różniące się budową i wywodzi niektóre prawidłowości w zależności cech tych ciał od ich budowy.

W zestawieniach tabelarycznych daje obraz takich cech ciał spolimeryzowanych jak struktura drobiny podstawowej, średnia długość łańcuchów powiązanych głównymi wartościowościami, własna giętkość tych łańcuchów, dane o poprzecznym ich powiązaniu. W końcowej tablicy autor podaje zestawienie ilustrujące zależność innych ważnych cech polimeryzatów od powyższych zasadniczych właściwości.

Chaleur de dilution dans le système caoutchouc-toluène

KURT H. MEYER, EBERHARD WOLFF et CH. G. BOISSONNAS

Genève. Laboratoires de Chimie organique et inorganique de l'Université

Nadeszło 29 lipca 1938

On sait que la chaleur de dilution peut être mesurée par le coefficient de température de la pression osmotique. Cette méthode est un exemple d'une méthode indirecte, complétant les mesures directes de la calorimétrie, qui ont été poussées à un haut degré de perfection par Świętosławski. Ce court travail est dédié au maître de la recherche calorimétrique.

Posons d'abord les bases théoriques de la méthode indirecte. L'équation reliant le contenu de chaleur au coefficient de température de l'énergie libre peut s'écrire[1])

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P = H.$$

Pour le composant *1* d'une solution, cette équation devient

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\bar{F}_1}{T}\right)}{\partial\frac{1}{T}}\right)_P = \bar{H}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

où $\bar{F}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{n_2}$ et $\bar{H}_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{n_2}$

sont l'énergie libre et le contenu de chaleur partiels, rapportés à la molécule gramme.

D'autre part, la dérivée de l'énergie libre par rapport à la pression est égale au volume moléculaire partiel:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial P}\right)_T = \bar{v}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

L'équilibre osmotique est donné par la condition

$$F_{1(P)} = F_1{}^0{}_{(P^0)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

où P est la pression sur la solution, P^0 la pression sur le solvant (composant *1*).

De l'équation (2) on déduit, par intégration

$$\bar{F}_{1(P)} - \bar{F}_{1(P^0)} = \int_{P^0}^{P} \bar{v}_1\,\mathrm{d}p \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Introduisant les conditions d'équilibre osmotique (équation 3), on a:

$$F_1{}^0{}_{(P^0)} - F_{1(P^0)} = \\ = -(\bar{F}_1 - \bar{F}_1{}^0)_{P^0} = \int_{P^0}^{P} \bar{v}_1\,\mathrm{d}P \quad . \quad . \quad (5)$$

Appliquant l'équation (1), c. a. d. divisant l'équation (5) par la température T et dérivant par rapport à $1/T$, on obtient

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\bar{F}_1 - F_1{}^0}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] = \\ = \left[\frac{\partial\left(\frac{\int_{P^0}^{P}\bar{v}_1\,\mathrm{d}p}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] = \bar{H}_1 - H_1{}^0 \quad . \quad (6)$$

---

[1]) voir Lewis and Randall, *Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New-York 1923.

En pratique on se contente de mesurer la pression osmotique à deux températures T et T', ce qui revient á écrire

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = \frac{\dfrac{\left[\int_{P^0}^{P} \bar{v}_1 \, dP\right]_T}{T} - \dfrac{\left[\int_{P^0}^{P} \bar{v}_1 \, dP\right]_{T'}}{T'}}{\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T'}} \quad (7)$$

Pour pouvoir effectuer le calcul il est donc nécessaire de connaitre $\bar{v}_1$, soit dans le cas présent le volume moléculaire partiel du toluène, en fonction de la pression, de la composition et de la température.

La variation de $\bar{v}_1$ avec la pression peut être négligée car elle est plus petite que 1/1000 lorsque la pression est inférieure à 4 atmosphères[2]).

De plus, comme nous l'avons vérifié en mesurant la densité de nos solutions de caoutchouc, le volume moléculaire partiel du toluène est égal au volume moléculaire $\bar{v}_1^0$ du toluène pur, pour des concentrations comprises entre 0 et 5% en caoutchouc.

Nous pouvons donc écrire:

$$\bar{H}_1 - H_1^0 = \frac{\dfrac{[\bar{v}_1^0 (P - P^0)]_T}{T} - \dfrac{[\bar{v}_1 (P - P^0)]_{T'}}{T'}}{\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T'}} \quad (8)$$

où $P - P^0$ est la pression osmotique.

La variation du volume moléculaire du toluène avec la température est considérable, étant du même ordre de grandeur que celle de la pression osmotique. Elle est donnée par la table suivante, établie pour les deux températures auquelles nos mesures ont été effectuées.

TABLE 1.

t	T	$1/T$	d_1	$v_1 = M_1/d_1$
24,4	297,4	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,8590	107,3
35,6	308,6	$3{,}24 \cdot 10^{-3}$	0,8493	108,6

$M_1 = 92{,}6$

Le matériel de départ est un caoutchouc malaxé dont 95% environ est soluble dans le toluène. Les parties non dissoutes sont séparées par centrifugation et la solution ainsi obtenue est homogène. La solution contenant 2,52% en poids de caoutchouc ($w = 0{,}0252$) a une viscosité relative de 27 par rapport au toluène, à 19,4 °C.

[2]) Pour une discussion plus détaillée, voir Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer, Z. physik. Chem. (B) **40**, 108 (1938).

Nous avons utilisé la cellule décrite par Herzog[3]), reproduite dans la figure 1[4]). La membrane M repose sur une grille de laiton P, elle est serrée entre deux blocs de laiton E (75·15·75 mm), évidés tous deux de manière à former une double cuve cylindrique de 50 mm de diamètre. Chaque demi cuve communique d'une part avec un tube capillaire, d'autre part avec un tube de remplissage muni d'une fermeture à pointeau. Les tubes de verre sont joints au laiton avec de l'alliage de Wood. La membrane est constituée par un Ultra-Cella-Filter des Physikalische Werkstätten A. G.,

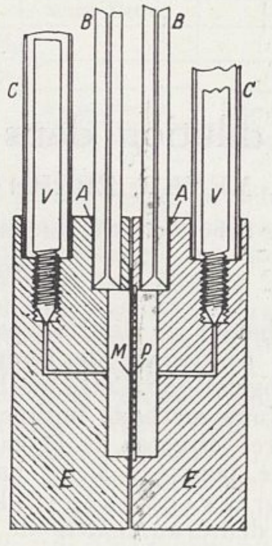


Fig. 1.

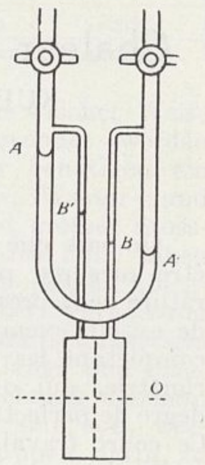


Fig. 2.

à Göttingen. Nous avons adopté la méthode de compensation décrite par van Campen. L'arrangement des capillaires et des tubes manométriques servant á la compensation est représenté dans la figure 2[5]).

Tout l'appareil est contenu dans un thermostat à air. Les différences de niveau dans les tubes sont mesurées de l'extérieur, au moyen d'un cathétomètre. La différence de pression entre les deux compartiments est alors donnée (en mm d'eau de 4°C) par

$$P = (B - O)\, d_s - (B' - O)\, d_t + (A - A')\, d_m$$

où d_s, d_t, et d_m sont les densités de la solution, du toluène et du liquide manométrique. La signification des autres lettres est donnée par la figure 2.

[3]) Herzog et Spurlin, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 239 (1931).

[4]) Reproduit avec l'autorisation de la Rédaction de Z. physik. Chem. que nous considérons un devoir agréable de remercier pour cette complaisance *(Réd.)*.

[5]) voir Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer, Helvetica Chim. Acta, **20**, 783 (1937).

La Rédaction se fait un devoir agréable de remercier Helv. Chim. Acta pour l'avoir autorisé à reproduire la cliché Nr 2.

TABLE 2.

No	w	t	$P - P^0$ mm. d'eau	π atmosphères	$(\pi v_1/T)$ cm³. atm./degré	$H_1 - H_1^0$ calories
1	0,0470	24,4	515	$4{,}99 \times 10^{-2}$	$+2{,}7 \times 10^{-4}$	$+5{,}5 \times 10^{-2}$ ($\pm 1 \times 10^{-2}$)
		35,6	536,5	$5{,}19 \times 10^{-2}$		
2	0,0352	24,4	301,5	$2{,}92 \times 10^{-2}$	$+1{,}3 \times 10^{-4}$	$+2{,}6 \times 10^{-2}$ ($\pm 1 \times 10^{-2}$)
		35,6	313	$3{,}03 \times 10^{-2}$		
3	0,0203	24,4	107,5	$1{,}04 \times 10^{-2}$		
4	0,0065	24,4	14,6	$0{,}14 \times 10^{-2}$		

Pour effectuer la mesure on commence par établir une pression plus élevée sur la solution que sur le solvant. Si on constate alors, par l'examen des niveaux B et B' dans les tubes capillaires, que du toluène passe

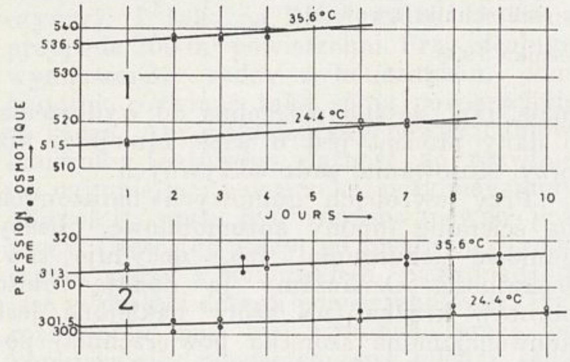


Fig. 3.

à travers la membrane de la solution vers le solvant pur, la différence de pression entre les deux compartiments est plus grande que la pression osmotique. On diminue alors cette différence de pression de manière à faire passer le toluène en sens inverse. La pression osmotique se trouve alors comprise entre ces deux pressions. Réduisant progressivement l'intervalle on peut mesurer ainsi en un seul jour la pression osmotique avec une précision supérieure à $\pm$ 0,3%.

Lorsque la première mesure est terminée, on porte le thermostat à une température plus élevée. En une nuit l'équilibre de température est atteint et on fait une nouvelle mesure. Répétant ce groupe de mesures pendant plusieurs jours, en passant alternativement d'une température à l'autre, on obtient, en fonction du temps, la pression osmotique aux deux températures, et on extrapole au temps zéro. Les courbes pression osmotique—temps correspondant aux concentrations 4,70% et 3,52% en caoutchouc (No 1 et 2) sont reproduites dans les graphiques de la figure 3. Chaque mesure est représentée par les deux pressions limites encadrant la pression osmotique. Le temps zéro est celui du remplissage de la cuve osmotique. On aurait pu choisir le temps auquel le caoutchouc a été mis en solution; ceci entrainerait une modification insignifiante des résultats.

La table suivante (où W est le poids du caoutchouc contenu dans 1 gramme de solution) contient les valeurs extrapolées des pressions osmotiques ainsi que celles de la chaleur de dilution calculée au moyen de l'équation 8. Les mesures 3 et 4 ont été effectuées à une seule température, car dans ce domaine de concentrations la précision est insuffisante pour évaluer la chaleur de dilution.

On constate que $\bar{H}_1 - H_1^0$ est positif, c'est à dire que l'addition d'une molécule gramme de toluène à une grande quantité de solution est accompagnée d'absorbtion de chaleur. Ce résultat est intéressant car il montre que la grande déviation du système caoutchouc-toluène par rapport à la solution idéale ne peut pas être expliquée par interaction énergétique entre le toluène et le caoutchouc (solvatation).

Si on porte π/w en fonction de w on obtient une droite (Figure 4). Extrapolant

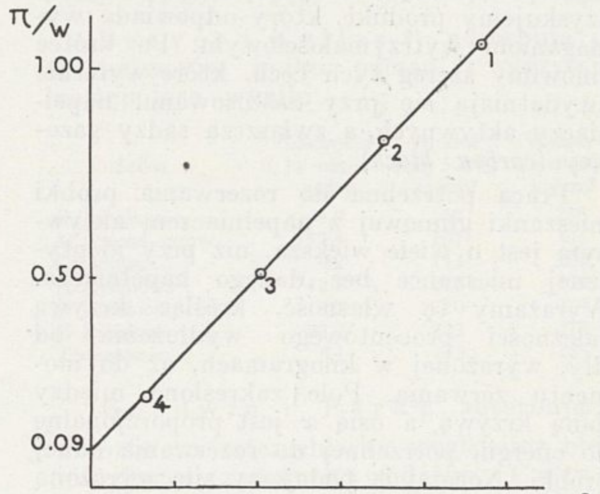


Fig. 4.

à la composition $w = 0$ on peut appliquer la loi de Raoult. Si on prend le poids moléculaire du toluène égal à 92 on obtient pour notre échantillon de caoutchouc un poids moléculaire de 230000 ± 30000.

STRESZCZENIE.

Zmierzono ciśnienie osmotyczne roztworów kauczuku w toluolu przy dwu różnych temperaturach i ze współczynnika temperaturowego tego ciśnienia obliczono ciepło rozcieńczania.

Przy rozcieńczaniu roztworów kauczuku toluolem ciepło jest absorbowane. Znaczne odstępstwo systemu kauczuk-toluol od zachowania się roztworów idealnych nie da się przeto wytłumaczyć wzajemnym energetycznym działaniem toluolu i kauczuku.

Próby oznaczenia aktywności sadzy na podstawie zdolności adsorpcyjnych par czterochlorku węgla

Le pouvoir adsorbant des vapeurs de tetrachlorure de carbone par le noir de fumée comme base pour déterminer son activité.

T. PATRYN

Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 12 października 1938

W przemyśle gumowym, wśród napełniaczy aktywnych, najwybitniejszą rolę odgrywa sadza gazowa. Nadaje ona mieszance gumowej cały szereg cennych własności, których nie można uzyskać, stosując inne aktywne napełniacze, jak tlenek cynku, koloidalny kaolin, czy też węglan magnezu.

Pod mianem aktywności sadzy rozumiemy zespół własności zwiększających wytrzymałość wulkanizatu. Sama bowiem mieszanka gumowa bez napełniaczy aktywnych, nie nadaje się do produkcji przeważnej ilości wyrobów kauczukowych z powodu małej odporności na czynniki zewnętrzne. Dopiero po wprowadzeniu aktywnych napełniaczy uzyskujemy produkt, który odpowiada wymaganiom wytrzymałościowym. Po krótce omówimy szereg tych cech, które wybitnie uwydatniają się przy zastosowaniu napełniaczy aktywnych, a zwłaszcza sadzy gazowej (*carbon black*).

Praca potrzebna do rozerwania próbki mieszanki gumowej z napełniaczem aktywnym jest o wiele większa, niż przy identycznej mieszance bez danego napełniacza. Wyrażamy tę własność, kreśląc krzywą zależności procentowego wydłużenia od siły, wyrażonej w kilogramach, aż do momentu zerwania. Pole zakreślone między daną krzywą, a osią x jest proporcjonalne do energii, potrzebnej do rozerwania danej próbki. Normalnie podajemy siłę wyrażoną w kilogramach, potrzebną do zerwania próbki o przekroju 1 cm^2 oraz procentualne wydłużenie w momencie zerwania.

Drugą, bardzo ważną cechą jest tzw. „moduł", cyfra, charakteryzująca sztywność wulkanizatu. Wyrażamy ją podając siłę w kg/cm^2 potrzebną do rozciągnięcia danej próbki o 300% lub 400%, a rzadziej zaś o 500% swej pierwotnej długości. Sadze, tzw. „miękkie" (*soft black*) dają moduły małe, tzn., że siła potrzebna do wydłużenia o dany procent jest o wiele mniejsza, niż przy stosowaniu sadz aktywnych.

Przy wyrobach gumowych narażonych na ścieranie (opony automobilowe, obcasy gumowe „skurguma" itp.) decyduje tzw. ścieralność. Oznaczamy ją podając ilość obrotów krążka (na który naklejona jest konwencjonalna szorstka powierzchnia) potrzebną na starcie warstwy o grubości 1 milimetra. Im sadza jest bardziej aktywna, tym mniejszą ścieralność wykazuje mieszanka.

Ważną cechą jest tzw. „wdzierność" (*Kerbzähigkeit*). Próbka gumowa z sadzą nieaktywną, poddawana rozciąganiu w miejscu nacięcia, rozrywa się równolegle, ta sama próbka z sadzą aktywną wykazuje naddarcie prostopadłe, przy czym użyta siła jest o wiele większa, niż przy identycznej mieszance gumowej z sadzą nieaktywną. Sadza aktywna nadaje o wiele większą twardość mieszance gumowej, aniżeli sadza nieaktywna. Jest to własność bardzo cenna przy wielu wyrobach gumowych („skurguma" itp.).

Są to najważniejsze cechy wytrzymałościowe i mechaniczne, o których w głównej mierze decyduje jakość sadzy. W ramach niniejszego artykułu niesposób jest omówić inne własności, jak: elastyczność przy odbiciu, odkształcenie przy trwałym rozciągnięciu itp.

Jaka jest rola sadzy aktywnej w mieszance gumowej i w jaki sposób możemy—choć w przybliżeniu—wytłumaczyć sobie jej wzmacniające własności?

Sadze, jak i inne aktywne napełniacze, nie wchodzą z kauczukiem w reakcję chemiczną; działanie ich jest czysto fizyczne. Układ kauczuk—sadza rozpatrywać musimy jako dwufazowy. Wytłumaczenia działania sadzy szukać musimy w zjawiskach, za-

chodzących na granicy obu faz. Jednym z warunków aktywności sadzy, jakoteż innych napełniaczy, jest wielkość cząsteczek. Im mniejsza cząsteczka, tym bardziej aktywny jest napełniacz. (O odstępstwach będziemy mówić niżej). Poniżej podajemy zestawienie wielkości cząsteczek dla różnych gatunków sadzy[1]).

Superspectra	0,025 μ
Micronex	0,061 „
Sadza acetylenowa	0,130 „
P 33	0,159 „
Termatomic	1,12 „
Velvetex	2,22 „

Najdelikatniejsze zaś sadze olejowe wahają się od 0,08 do 0,12 μ. Wielkość cząsteczki decyduje o rozwinięciu powierzchni czynnej. I tak: na 1cm³ sadzy aktywnej przypada 200 m² powierzchni. Przy idealnym wymieszaniu sadzy z kauczukiem, musi kauczuk rozwinąć taką samą powierzchnię, co sadza. Aby pokonać siły powierzchniowe kauczuku (naturalną dążność do rozwinięcia najmniejszej powierzchni przy maksimum objętości), musi być włożona pewna ilość pracy. Część tej pracy, po idealnym wymieszaniu sadzy z kauczukiem, nagromadzona jest w postaci energii powierzchniowej. Przy rozrywaniu musi być wykonana praca, pokonująca siły powierzchniowe między sadzą a kauczukiem.

Istnieją jednak odstępstwa od podanego powyżej zjawiska. I tak: sadza *Super—Spectra* o wielkości cząsteczki 0,025 μ jest o wiele mniej aktywna, niż *Micronex*, którego ziarno ma 0,06 μ; tłumaczymy sobie to tym, że sadza aktywna, podobnie jak i inne aktywne napełniacze, aby mogła być dokładnie rozproszoną w kauczuku, musi być przez kauczuk zwilżana. Zwilżaniu, przeszkadza m. in. powłoka gazu, zaodsorbowanego na sadzy. Powłoka ta jest bardzo trudna do usunięcia, nawet w wyższych temperaturach i pod wysoką próżnią. Widocznie sadza *Super—Spectra* jest o wiele gorzej zwilżana, wskutek czego nie może być tak dokładnie dyspergowaną w kauczuku, jak *Micronex*. Dokładna dyspersja decyduje o wielkości rozwinięcia powierzchni między sadzą a kauczukiem, co w konsekwencji pociąga za sobą zwiększenie wytrzymałości. Pokrótce wspomnę na tym miejscu o różnych rodzajach sadz[2]).

Sadza aktywna, tzw. *Carbon black*, do niedawna otrzymywana była z niezupełnego spalania gazu ziemnego, przy minimalnych wydatkach. Sadze te produkowane były wyłącznie w Ameryce gdzie, w niektórych okolicach przemysł miał gaz ziemny zupełnie za darmo. W ostatnich latach opracowano metodę otrzymywania sadzy aktywnej przez niezupełne spalenie gazu koksowniczego, nasyconego parami związków aromatycznych otrzymanych z mazi pogazowej. Sadze nieaktywne tzw. „miękkie" (*soft black*), dające z gumą wulkanizat mało odporny na czynniki mechaniczne, otrzymywane są bądź na drodze termicznego rozkładu gazu ziemnego, bądź też przez niezupełne spalenie w wysokich temperaturach, wreszcie przez niezupełne spalenie ciekłych węglowodorów pochodzących z destylacji mazi pogazowej lub ropy naftowej.

Badacze amerykańscy oddawna usiłowali znaleść zależność między zdolnościami adsorpcji sadzy, a jej aktywnością—w odniesieniu do kauczuku, wychodząc z założenia, że ciała rozwijające tak dużą powierzchnię przy małej objętości, muszą mieć duże własności chłonne.

Spear i Moore[3]) adsorbują zieleń malachitową, błękit Victoria i heksametylenotetraminę z roztworu wodnego. Podana poniżej tablica podaje wyniki osiągnięte przez wspomnianych autorów:

Sadza	Moduł przy 500% wydł. lbs/inch²	Wytrzymałość lbs/inch.²	Adsorpcja ziel. malachitowej	Adsorpcja błękitu Victor.	Adsorpcja heksametylenotetramin.
A	2 450	117	5,0	100	0,58
G	3 070	5 390	4,0	150	0,25
H	2 800	5 397	4,1	160	0,35
1—2	2 997	5 167	4,2	140	0,32

Beaver i Keller[4]) adsorbują jod z roztworów jodku potasu i otrzymują następujące wyniki:

Sadza	Adsorpcja J_2 mg/g sadzy	Moduł przy 500% kg/cm²	Wytrzymałość kg/cm²
B kanałowa	8,0	169	288
M. Stand. gumy	57,4	191	304
Lampowa	9,2	113	201
Acetylenowa	42,7	219	250
D kanałowa	3,1	220	274
G kanałowa	22,2	223	273
Termatomic	8,1	113	225

Goodwin i Park[5]). adsorbują J_2 z roztworu czterochlorku węgla oraz błękit metylenowy z roztworu wodnego. Carson i Sebrell przeprowadzają adsorpcję jodu, kwasu benzoesowego i przyśpieszaczy *Mercapto* i *DPG* (dwufeniloguanidyna). Podana

[1]) Gehman, Morris, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 4, 157, (1932).

[2]) T. Patryn, Przegląd chem. 1, 3, 4, 79, 157 (1937).

[3]) Spear, Moore, Ind. Eng. Chem. **18**, 418, (1926).

[4]) Beaver, Keller, Ind. Eng. Chem. **20**, 817, (1928).

[5]) Goodwin, Park, Ind. Eng. Chem. **20**, 621, (1928).

[6]) Carson, Sebrell Ind. Eng. Chem. **21**, 911 (1929).

poniżej tablica ilustruje wyniki doświadczeń wspomnianych autorów.

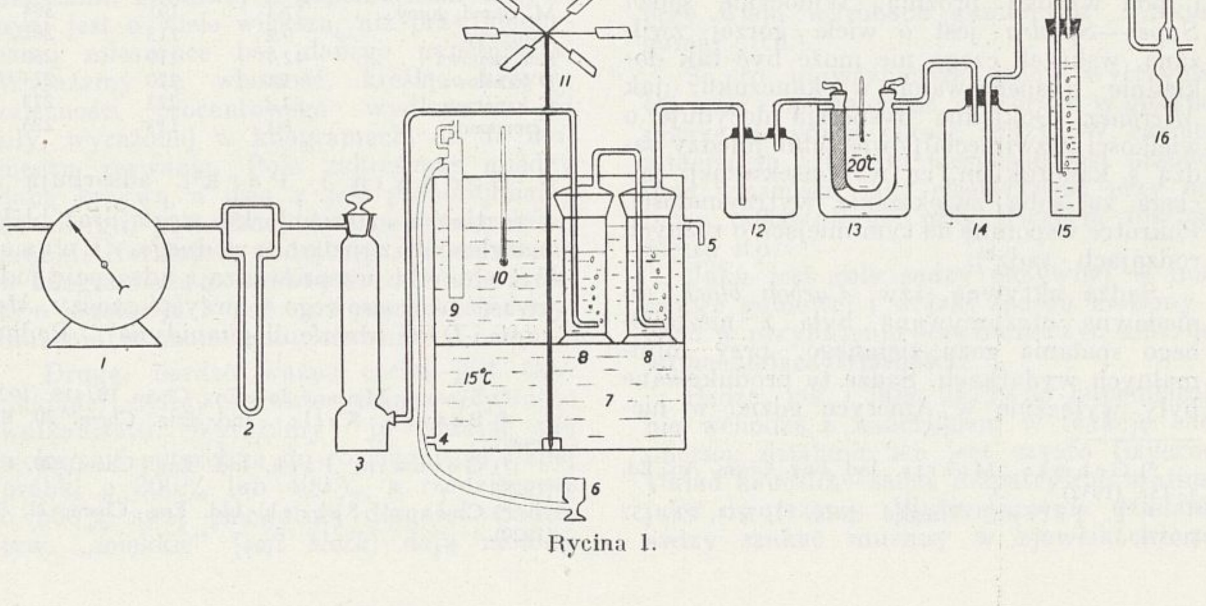
Sadza	g J_2 na g sadzy	g *Merecapto* na g sadzy	g DPG na g sadzy	Kwasu benzoesowego na g sadzy	Moduł 500% kg/cm²	Wytrzymałość kg/cm²
Thermatomic specjalna	0,05	0,004	0,008	0,02	110	275
Thermatomic zwykła	0,06	—	—	—	110	255
Goodwin	0,07	0,009	0,008	0,03	207	290
Acetylenowa	0,09	—	—	—	200	255
Micronex	0,09	0,030	0,039	0,42	194	305
Cabot	0,10	—	—	—	195	320
Super-Spectra	0,20	0,131	1,101	0,2	165	295
Experimental black	0,13	—	—	—	186	310

W podanych powyżej zestawieniach wybrano z oryginalnych publikacji tylko najważniejsze cyfry, które umożliwiają zorientowanie się w własnościach.

Jak z podanych powyżej zestawień widać prace te nie są kompletne i nie rzucają jasnego światła na charakterystyczne cechy danych sadz. Dlatego też przystąpiliśmy do badań, któreby umożliwiły w sposób prosty a możliwie jednoznaczny, określenie stopnia aktywności danej sadzy. Badania nasze mają wykazać związek między aktywnością sadzy a jej zdolnością adsorpcyjną par łatwo wrzących organicznych cieczy, jak: benzenu, dwusiarczku węgla i czterochlorku węgla. Wykonano liczne pomiary na sadzach aktywnych i nieaktywnych. Próbowano oznaczać ciepła zwilżania sadzy, jako też przewodnictwa elektrycznego. Badania te nie dały jednak pozytywnych rezultatów.

Nasza metoda oznaczania maksymalnych zdolności adsorpcyjnych sadzy polega na przepuszczaniu powietrza, nasyconego parami lotnych cieczy organicznych przez warstwę sadzy, aż do stałej wagi badanej próbki.

Rycina 1 przedstawia schemat aparatury, na której przeprowadzaliśmy nasze badania. Pompa wodna *16* zasysa z otoczenia powietrze, którego ilość mierzy precyzyjny zegar wodny *1*, (obrót dużej wskazówki równa się przepływowi 1 l). Poza zegarem ustawiono wycechowany przepływomierz *2*. Powietrze, po dokładnym osuszeniu w wieżyczce $CaCl_2$ *3* wchodziło do płuczek *8*, ustawionych szeregowo. W płuczkach tych nasyca się powietrze parami danej cieczy. Ustawiamy płuczki szeregowo, by uzyskać zupełne nasycenie, odpowiadające danej temperaturze. W płuczkach tych uzyskujemy dokładny styk powietrza z cieczą, przez rozdzielenie na drobne banieczki, dzięki płytce z porowatego szkła, przez którą powietrze musi się przeciskać. Płuczki te wstawione są do termostatu *7*, nastawionego dokładnie na 15°. Ponieważ temperatura otoczenia jest wyższa, przepływa przez termostat woda wodociągowa, która ma temp. około 12°. By doprowadzić wodę do temperatury 15°, ogrzewamy termostat mikropalnikiem *6*, połączonym z termoregulatorem *9*. W ten sposób możemy zupełnie dokładnie ustalić temperaturę wody do ±0,2°. Powietrze, nasycone parami cieczy przechodzi przez flaszkę Woulfa *12*, napełnioną watą szklaną, celem usunięcia ewentualnie porwanej mgły—przez rurkę U *3*, której jedna odnoga (zakreślona) wypełniona była sadzą, druga zaś watą szklaną, uniemożliwiającą porywanie pyłu sadzy. Rurkę U utrzymywano stale w temperaturze blisko 20° ± 0,5°. Powietrze, po wyjściu z rurki U przechodziło do manostatu *14*, wyrównującego drobne wahania ssania. Wentylem bezpieczeństwa *15* można było precyzyjnie regulować przepływ powietrza przez nastawienie na pewnym poziomie rurki powietrznej, zanurzonej w stężonym H_2SO_4. Wentyl ten spełniał też



Rycina 1.

zadanie utrzymania stałego ssania pompy wodnej, bez obawy zwiększenia lub zmniejszenia się ciśnienia w rurociągu miejskim.

Podczas wszystkich pomiarów utrzymywano ściśle jednakowe warunki. Sadzę ekstrahowano uprzednio acetonem tak długo, aż płyn spływający z gilzy w sokslecie był zupełnie bezbarwny. Po wyekstrahowaniu suszono sadzę przez 5 godzin w temp. 120°. Wysuszoną sadzę dokładnie proszkowano, następnie wsypywano do jednej odnogi rurki U (druga zaś wypełniona była watą szklaną). Sadzę po wsypaniu ubijano do stałej objętości przez wielokrotne delikatne uderzenie U rurką o korek gumowy. Wysokość warstwy w całej serii pomiarów utrzymywano stałą, wynosiła ona 10 cm, przekrój zaś 1,5 cm. Powietrze nasycone parami danych cieczy przepuszczano tak długo, aż nie zauważono większego przybytku na wadze sadzy, jak 0,002 g. Temperaturę rurki U utrzymywano stale ok. 20°. Temperaturę zaś wody w termostacie ustawiano bardzo dokładnie na $15^0 \pm 0{,}2^0$, uzyskując w ten sposób stałe stężenie par danej cieczy. Umyślnie dobrano temperaturę termostatu niższą, niż rurki U, aby powietrze nie było nasycone w 100% danymi parami; nasycenie 100% powoduje bardzo często wykraplanie się porwanej mgły w samej sadzy, przez co wyniki są nienormalne.

Celem zorientowania się wykonano najpierw badania przepuszczając powietrze nasycone parami 1) CS_2; 2) C_6H_6; 3) CCl_4. Wyniki podaje zestawienie poniższe; cyfry podają maksymalną adsorpcję wyrażoną w procentach na ilość sadzy.

Sadza	CS_2	CCl_4	C_6H_6
Thermatomic	0,55%	0,86%	0,81%
Micronex	9,7%	11,6%	10,1%

W dalszych badaniach stosowano wyłącznie pary CCl_4. Przy dalszych, już precyzyjnych badaniach, ustalono przepływ powietrza na 4 l/g przy koncentracji CCl_4 0,5845 g/l. Podane poniżej cyfry są wtedy tylko ściśle reproduktywne, gdy zostaną zachowane wszystkie parametry, a więc: koncentracja par CCl_4, co jest uwarunkowane temperaturą termostatu, szybkością przepływu, temperaturą, w której odbywa się adsorpcja, wysokością, szerokością warstwy sadzy itp.

Do badań użyto następujących sadz:

I. Sadze aktywne, pochodzące z niezupełnego spalenia gazu ziemnego, tzw. *Carbon black* 1) *Micronex*, 2) *Spheron*, 3) *Kosmobille 66*, 4) *Carbomet No 3*, 5) *Dixie*, 6) *Arrow* oraz 7) *Super-Spectra*, ta ostatnia niema zastosowania w przemyśle gumowym.

II. Sadze aktywne otrzymane nie z gazu ziemnego. 1) Sadza *F*, 2) *Durex O* z firmy Wegelin.

III. Sadze acetylenowe *Mapec*.

IV. Nieaktywne sadze termiczne 1) *Thermax*, 2) *Welwetex*, 3) P. *33*.

V. Sadze otrzymane z niezupełnego spalenia gazu ziemnego w wysokich temperaturach, 1) *Fumonex*, 2) Sadza krajowa, *C*, 3) Sadza krajowa *D*.

VI. Sadze olejowe: 1) *A*, 2) *B*, 3) *C*, 4) *Wegelin 106*, oraz sadzę miękką *SBI* (co do pochodzenia sadzy *SBI* nie możemy powiedzieć nic bliższego, wygląda ona na sadzę olejową). Zestawienie poniższe podaje wyniki naszych badań.

Nazwa sadzy	Maksym. adsorpcja wagowo
I. Sadze aktywne, otrzymane przez niezupełne spalenie gazu ziemnego	
1) *Micronex*	10,5%
2) *Spheron*	14,2%
3) *Kosmobille 66*	14,30%
4) *Carbomet Nr. 3*	11,0%
5) *Disie*	11,60%
6) *Arrow*	13,20%
7) *Super-Spectra*	61,50%
II. Sadze aktywne, otrzymane nie z gazu ziemnego.	
1) Sadze *F*	12,2%
2) *Durex O Wegelin*	11,1%
III. Sadza acetylenowa.	
1) *Mapec*	8,4%
IV. Sadze termiczne.	
1) *Thermax*	0,83%
2) *Welwetex*	0,64%
3) *P. 33*	2,44%
V. Sadze otrzymane z gazu ziemnego przez niezupełne spalenie w wysokiej temperaturze.	
1) *Fumonex*	2,50%
2) Sadza krajowa *D*	1,90%
3) „ „ *E*	2,40%
VI. Sadze olejowe.	
1) Sadza *A*	3,10%
2) „ *B*	2,80%
3) „ *C*	2,60%
4) „ *106 Wegelin*	2,90%
5) „ miękka *SBI*	2,3%

Omówienie wyników:

Z podanego powyżej zestawienia widzimy zupełnie wyraźną zależność między zdolnością adsorpcyjną par czterochlorku węgla a aktywnością sadzy w odniesieniu do kauczuku, z wyjątkiem sadzy *Super-Spectra* (nieużywanej w przemyśle gumowym), której zdolność adsorpcyjna jest niewspółmiernie duża w porównaniu z innymi sadzami, (dochodzi prawie do 62%). Sadze aktywne używane w przemyśle gumowym adsorbują od 10,5% do 14,3%. Chłonność sadzy acetylenowej dochodzi do 8,4%, jest więc o około 20% mniejsza od sadz aktywnych. Osobną grupę stanowią sadze miękkie, nieaktywne, których zdolności adsorpcyjne są daleko mniejsze. Sadze termiczne, silnie zgrafitowane, jak: *Welvetex* i *Thermax* praktycznie nie wykazują chłonności, — sadza termiczna

P. 33 produkowana w ten sposób, że unika aglomeracji cząsteczek w procesie termicznym przez rozcieńczenie gazu, idącego do rozkładu, gazami poreakcyjnymi — wykazuje daleko większą zdolność adsorpcyjną, dochodzącą do 2,4%. To samo można powiedzieć o sadzach, pochodzących z niezupełnego spalenia gazu ziemnego w wysokich temperaturach, których własności adsorpcyjne są podobne do własności sadzy *P. 33.*

Sadza olejowa wykazuje chłonność od 3,1 do 2,6⁰. Na podstawie powyższego widzimy, że istnieje wyraźna granica między sadzami aktywnymi a nieaktywnymi.

Na tym miejscu pozwolę sobie podziękować JWPanu Prof. Dr Pilatowi, za łaskawe wskazanie mi tematu oraz za opiekę w czasie wykonywania pracy.

S t r e s z c z e n i e:

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań, które rzucają pewne światło na zależność między zdolnością adsorpcyjną par czterochlorku węgla, a aktywnością sadz w odniesieniu do kauczuku. Zbadano cały szereg sadz aktywnych i wykazano, że zdolność adsorpcyjna par czterochlorku węgla idzie w parze z aktywnością sadzy. Sadze aktywne chłoną od 14,3% do 10,5% CCl_4, sadze nieaktywne zaś od 3,1% do 0,64%.

Widzimy więc, że na podstawie niniejszej metody w sposób łatwy i jednoznaczny, możemy oznaczyć stopień aktywności sadzy w odniesieniu do kauczuku.

ZUSAMMENFASSUNG.

V e r s u c h e z u r B e s t i m m u n g d e r A k t i v i t ä t v o n R u s s a r t e n a u f G r u n d i h r e s A d s o r p t i o n s v e r m ö g e n s f ü r K o h l e n s t o f f t e t r a c h l o r i d.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen für Tetrachlorkohlenstoffdämpfe und der Aktivität des Russes Kautschuk gegenüber festgestellt. Auf Grund der Untersuchung verschiedener Russarten konnte nachgewiesen werden, dass das Adsorptionsvermögen für CCl_4 - Dämpfe gleichlaufend mit der Aktivität wächst. Aktive Russe adsorbieren 14,3 — 10,5%, inaktive 3,1 — 0,64%. Diese Tatsache ermöglicht also eine einfache, schnelle und gut reproduzierbare Methode zur Beurteilung des Verhaltens des Russes in Gummimischungen.

Strącanie siarkowodorem w naczyniach zamkniętych

S u r l a p r é c i p i t a t i o n a v e c l' h y d r o g è n e s u l f u r e n v a s e s c l o s

JERZY PFANHAUSER i TADEUSZ KALIŃSKI

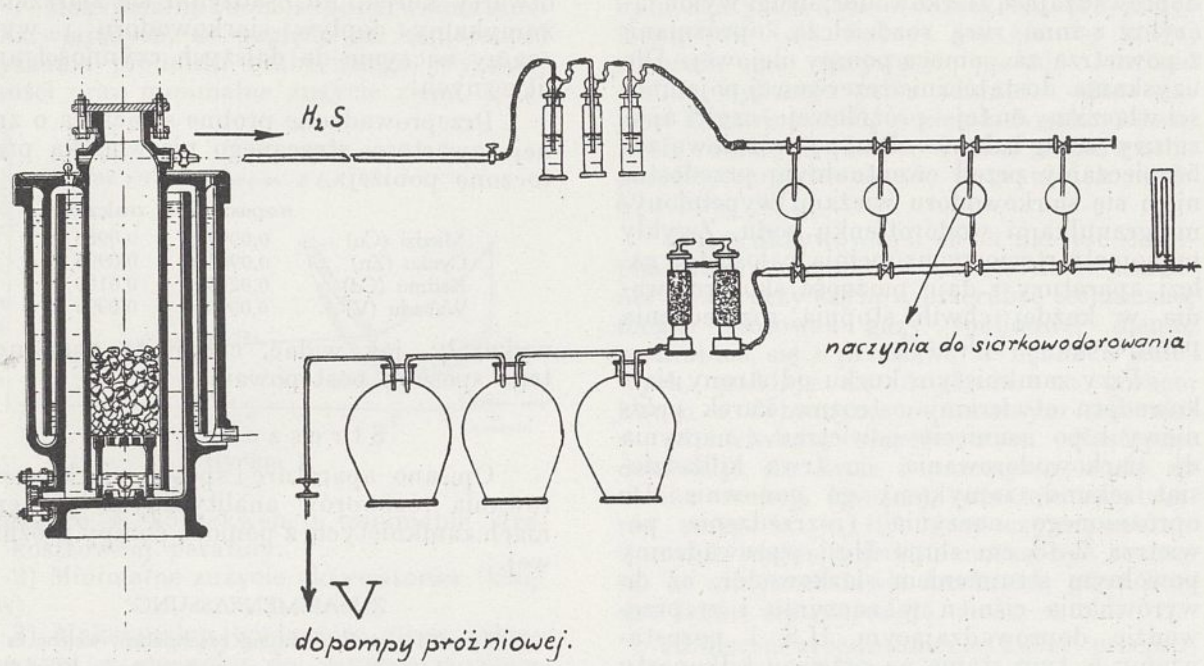
Komunikat 104

Nadeszło 25 czerwca 1938

W każdej pracowni analizy chemicznej metali i ich stopów, siarkowodór, jako odczynnik, odgrywa wciąż jeszcze poważną rolę. W głównej mierze stanowi on, czy to bezpośrednio, czy też pośrednio, podstawę w toku analizy jakościowej. W analizie ilościowej, siarczki dają niekiedy najprostszą możliwość, a czasami prawie jedyną, rozdzielenia metali o zbliżonych innych własnościach chemicznych.

Wprawdzie, ostatnimi czasy coraz silniej rozwijają się i wkraczają do pracowni, nowe metody analizy oparte całkowicie na zjawiskach fizycznych lub korzystające częściowo z pomocy praw chemicznych (analiza widmowa, polarografja, kolorymetria, nefelometria, elektroliza, potencjometria, analiza przy pomocy promieni Roentgena itd.). Te metody, ogólnie biorąc, zmniejszają powoli stosowalność metod chemicznych głównie dzięki umożliwieniu bardzo szybkiego wykonywania oznaczeń. Analiza widmowa pozwala w sposób prosty i bardzo szybki i co ważne—pewny, nietylko na wykrywanie prawie wszystkich pierwiastków kationo-twórczych, ale przy niewielkich zawartościach—nawet ilościowego ich oznaczania. Jest to niesłychane uproszczenie w stosunku do żmudnych i długotrwałych metod chemicznych. Z dobrodziejstw jednak analizy widmowej mogą korzystać tylko pracownie duże i zasobne, gdyż urządzenia te są dość kosztowne. Z drugiej strony nawet z najbardziej nowoczesnej pracowni analizy metali niepodobna dziś jeszcze wyeliminować używania siarkowodoru.

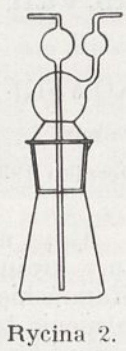
Jednak dotychczasowy sposób strącania siarczków za pomocą swobodnie przepływającego przez roztwór analizowany strumienia siarkowodoru, pomijając stronę nieekonomicznego zużytkowywania gazu, co wywołuje przykrą konieczność dla personelu pomocniczego, częstego ładowania „kipa", należałoby zastąpić przez bardziej racjonalny sposób, któryby usuwał bądź radykalnie ograniczał zatruwanie powietrza



Rycina 1.

w pracowni tym wysoce toksycznym gazem. Tego domaga się najelementarniejsze poczucie bezpieczeństwa pracy.

Wydatnym krokiem w tym kierunku jest zlokalizowanie w jednym pomieszczeniu zarówno samego strącania, jak i dalszej pracy z siarczkami. Oczywista nieodzownym warunkiem takiego pomieszczenia jest uzbrojenie go w sprawnie działające wentylatory: jeden pod digestorium — wyrzucający powietrze nazewnątrz; drugi — w przeciwnym końcu pokoju — wtłaczający świeże powietrze. W ten sposób ruch powietrza w całym pomieszczeniu otrzyma jeden kierunek, co znakomicie wzmocni skuteczność wentylacji. Posiadanie dobrze urządzonego i dostatecznie przestronnego pokoju siarkowodorowego daje również możność wykonywania w nim i innych prac, którym towarzyszy ewentualne zanieczyszczanie bądź zatruwanie powietrza.



Rycina 2.

Do wywiązywania siarkowodoru dobrze jest stosować, zamiast małych szklanych kipów, instalowanych zwykle w pokoju siarkowodorowym, większe kamionkowe aparaty, działające również na tych samych zasadach co aparat kipa[1]). Tego rodzaju aparaty urządzone na zewnątrz budynku przy odpowiednim ładunku i prawidłowej obsłudze pozwalają na czerpanie gazu przez długi okres czasu. Średniej wielkości aparat przy ładunku: 10 kg pirytu, 20 l stężonego kwasu solnego i 10 l wody wywiązuje około 2 500 l H_2S. Stosunkowo rzadkie czyszczenie i ładowanie na nowo aparatu nie ma wpływu na atmosferę pracowni i jest bezpieczne dla obsługi, bo uskuteczniane jest na świeżym powietrzu.

Schemat takiego aparatu oraz całość urządzenia do strącania siarczków przedstawia rycina 1.

Wywiązany gaz odprowadzany jest do pokoju siarkowodorowego przewodem z żelaznych rur gazowych o ∅ do 25 mm. Po przejściu przez szereg płuczek, z których woda używana jest jako woda siarkowodorowa, dostaje się H_2S do szklanej rury rozdzielczej o kilku kurkach do pobierania gazu. Dla bezpieczeństwa po skończonej pracy, zamykamy dopływ gazu do przewodu odprowadzającego kurkiem umieszczonym tuż przy aparacie.

Sposób strącania siarczków siarkowodorem w naczyniach otwartych, daje się dobrze zastąpić strącaniem w naczyniach zamkniętych. Tego rodzaju naczynie do siarkowodorowania przedstawia rycina 2.

Dolną część jego stanowi erlenmajerka pojemności ok. 500 cm^3 o możliwie szerokiej szyjce, górna zaś przypomina płuczkę Drexla o dużej pojemności. Obie części łączą się długim znormalizowanym szlifem.

Strącanie siarczków przeprowadzamy w sposób następujący:

Naczynie do siarkowodorowania, przygotowane do strącania, łączymy odpowiednim wylotem przy pomocy grubościennego węża kauczukowego z rurą rozdzielczą

[1]) Aparat Brackelsberga.

doprowadzającą siarkowodór; drugi wylot łączymy z inną rurą rozdzielczą, opróżnianą z powietrza za pomocą pompy olejowej. Dla uzyskania dostatecznie rezerwowej pojemności włączamy do tej—próżniowej—części aparatury szereg balonów. Pompę próżniową zabezpieczamy przed ewentualnym przedostaniem się siarkowodoru wieżami wypełnionymi granulkami wodorotlenku sodu. Zwykły manometr rtęciowy uzupełnia całość tej gałęzi aparatury i daje możność skontrolowania w każdej chwili stopnia rozrzedzenia panującego w balonach.

Przy zamkniętym kurku od strony siarkowodoru otwieramy ostrożnie kurek próżniowy i po usunięciu powietrza z naczynia do siarkowodorowania, co trwa kilkadziesiąt sekund, zamykamy go ponownie. Do opróżnionego naczynia (rozrzedzenie powietrza 2—3 cm słupa Hg), wprowadzamy powolnym strumieniem siarkowodór, aż do wyrównania ciśnień w naczyniu i w przewodzie doprowadzającym H_2S i pozostawiamy w tym stanie na przeciąg kilkunastu minut. W miarę zużywania się siarkowodoru, świeży gaz dopływa swobodnie przez otwarty kurek. Po osadzeniu się siarczków, zamykamy dopływ siarkowodoru i wyłączamy naczynie do dalszych czynności analitycznych.

Przeprowadzone próbne strącania o znanej zawartości strącanego pierwiastka przytoczono poniżej:

	rozpuszczono	znaleziono
Miedzi (Cu) . .	0,0997 g	0,0986 g
Cynku (Zn) . .	0,0984 g	0,0995 g
Kadmu (Cd) . .	0,0203 g	0,0199 g
Wanadu (V) . .	0,0999 g	0,0996 g

wykazały, jak widać, całkowitą sprawność tego sposobu postępowania.

S t r e s z c z e n i e.

Opisano aparaturę i sposób siarkowodorowania roztworów analitycznych w naczyniach zamkniętych, z pomocą pompy próżniowej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird eine Einrichtung beschrieben, welche es ermöglicht, die analitisch immer noch wichtige Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in geschlossenen Gefässen, unter Zuflucht zu einer Vakuumpumpe, vorzunehmen.

Zastosowanie bentonitów krzemienieckich jako ziem odbarwiających

L e s b e n t o n i t e s d e K r z e m i e n i e c c o m m e t e r r e s d é c o l o r a n t e s

Bohdan PIASKOWSKI

Drohobycz—Polmin.

Nadeszło 26 października 1938

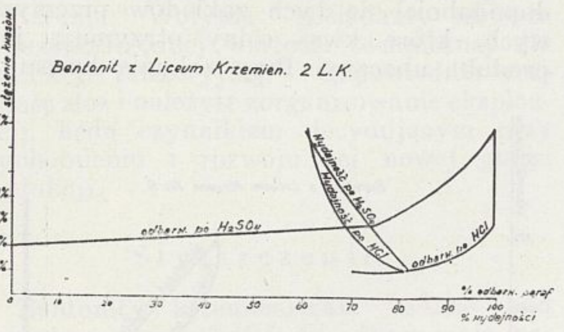
Oparcie polskiego przemysłu na produktach, pochodzenia o ile możności krajowego, jest tak ze względów ogólno-gospodarczych, jak i ze względu na obronność Państwa, stałym nakazem chwili. W przemyśle rafineryjnym do niedawna produktem, który wbrew powyższej zasadzie, bezkonkurencyjnie importowano przeważnie z Niemiec, były ziemie odbarwiające. *Polmin* jako najpoważniejszy w kraju konsument tego produktu, bo zużywający około 30 ton ziem odbarwiających miesięcznie, musiał interesować się rozwojem produkcji rodzimej, tym więcej, że były luźne dane, które wskazywały, że produkcja taka, przy odpowiednim opracowaniu zagadnienia, dałaby się zrealizować. To też już kilkanaście lat temu, *Polmin* poruszał tę sprawę na terenie P. I. G. i współpracował, dostarczając potrzebnych informacji i wskazówek technicznych, koniecznych przy opracowaniu próbek pobieranych z terenu.

Gdy natrafiono na odkrywki bentonitu w kraju i badania geologiczne profesorów Kamińskiego i Sujkowskiego potwierdziły istnienie tych surowców, Polmin w dalszym ciągu i tu już na większą skalę podjął współpracę, celem realizacji tego zagadnienia. Liceum Krzemienieckie dostarczyło obszernego materiału w postaci próbek terenowych, umożliwiając w ten sposób odpowiednią selekcję materiałów do traktowania technicznego.

Przemysł rafineryjny interesują przede wszystkim ziemie wysoce aktywne, odpowiednie do przeróbki parafiny, gdyż tych ziem zużywa najwięcej, przeto próby zostały przeprowadzone przede wszystkim w tym kierunku.

Warunki jakim powinna odpowiadać ziemia surowa, które oczywiście przy opracowaniu musiały być brane pod uwagę, są następujące:

1) Maksymalna zdolność odbarwiania ziem odbarwiających, ze względu na konieczność uzyskania produktu bezbarwnego, wysokiej jakości oraz minimalne zużycie ziemi, gwa-



Rycina 1.

rantujące w konsekwencji minimalne straty kosztownej parafiny.

2) Minimalne zużycie aktywatorów (kwasów).

3) Maksymalna wydajność ziemi zaktywowanej w stosunku do surowca wyjściowego, a więc możliwie jaknajmniejsza rozpuszczalność ziemi w kwasie.

4) Wreszcie odpowiednia kruchość ziemi surowej, ze względu na konieczność daleko idącego procesu rozdrobnienia, celem uzyskania odpowiednio dużej powierzchni, potrzebnej do reakcji z kwasem.

W trakcie prób wstępnych okazały się, jako najbardziej celowe badania bezpośrednie, a więc aktywowanie ziemi i odbarwianie parafiny otrzymanym produktem. Prób pośrednich jak np. adsorpcja barwników z roztworów wodnych nie dało się w tym wypadku zastosować, celem charakterystyki danej ziemi, a nawet prowadziły one do rezultatów wręcz sprzecznych. Obserwowano bowiem wypadki, gdzie ziemia w stosunku do barwnika w rozworze wodnym aktywna, do wybielania parafiny okazała się bezużyteczna.

Analiza chemiczna ziemi, o ile w ogólnych zarysach dostarcza odpowiedniej charakterystyki, nie daje należytego poglądu na przyszłe zachowanie się ziemi po jej zaktywowaniu.

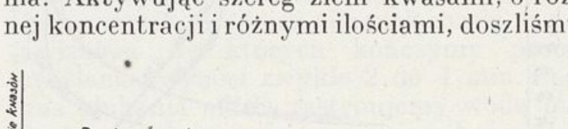
Wykonana przez nas analiza ziemi surowej, dającej po zaktywowaniu dobre wyniki odbarwienia, jest bardzo zbliżona do analizy bentonitu krzemienieckiego, podanej przez prof. Z. Sujkowskiego[1]).

Analizy ziem zaktywowanych, wykazały znaczny wzrost zawartości SiO_2, ubytek $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ i ziem alkalicznych. Podczas gdy ziemia surowa wykazuje stosunek SiO_2 do $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ jak 1,85:1, po intensywnym zaktywowaniu stosunek ten przyjmuje formę jak 8 : 1. Jednak już ziemia, której stosunek po aktywacji posiada wartość 4,5 : 1, wykazuje pełne zdolności odbarwiające. Zawartość SiO_2 w ziemiach zaktywowanych, dających dobre wyniki odbarwiania parafiny, znajdowała się w granicach około 67—74% SiO_2.

Proces aktywowania ziemi nie jest skomplikowany, sprowadza się on do wysuszenia ziemi, przy czym w przeróbce technicznej można stosować gazy spalinowe. Ziemię rozdrabnia się i przesiewa w bębnach kulowych, poddaje się działaniu, na gorąco, kwasu o dobranym, minimalnym stężeniu, w odpowiednim okresie czasu. Następnie dekantuje się kwas i przemywa wodą do zaniku reakcji kwaśnej, wreszcie ostatecznie suszy w $+110^0$, przy czym powstałe w czasie suszenia grudki muszą być roztarte, co nie przedstawia trudności, gdyż bardzo łatwo się rozpadają.

Konieczne rozdrobnienie ziemi przeprowadza się przed aktywacją, gdyż mimo rozpadania się bentonitów krzemienieckich pod wpływem wody na kłaczki[2]), próby aktywowania ziem bez uprzedniego zmielenia, nie dały pożądanych wyników. Przeprowadzono też próby koncentracji materiału surowego, zapomocą szlamowania, jednak nie dały one żadnych wyników pozytywnych, zgodnie zresztą z poglądem wyrażonym już przez prof. Z. Sujkowskiego.

Dla producenta ziemi odbarwiającej najpoważniejszym zagadnieniem przy aktywacji jest zużycie kwasu, dlatego też pierwsze próby polegały na ustaleniu minimalnego dodatku kwasu koniecznego do zaktywowania. Aktywując szereg ziem kwasami, o różnej koncentracji i różnymi ilościami, doszliśmy



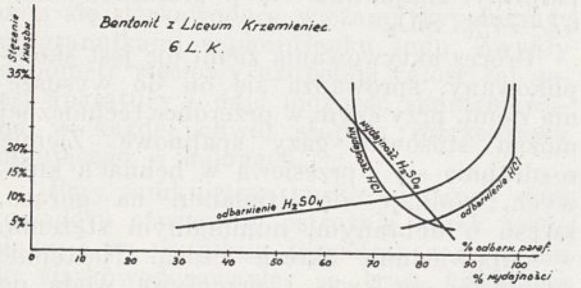
Rycina 2.

do wniosku, iż minimalny dodatek kwasu solnego konieczny do zaktywowania ziemi, powinien wynosić trzykrotny wagowy dodatek 10%-wego HCl, którym traktuje się w ciągu 8 godzin na gorąco, przy czym

[1]) Z. Sujkowski. *O bentonicie polskim z okolic Krzemieńca.* Archiwum Mineralogiczne **10**, (1934).

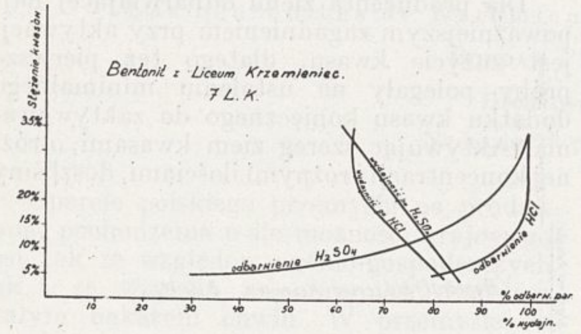
[2]) l. c.

próby lab ratoryjne przeprowadzono na wrzącej łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną. Aktywowanie na skalę techniczną przeprodza się w kadziach drewnianych, podgrzewanych, przy jednoczesnym mieszaniu parą wodną.



Rycina 3.

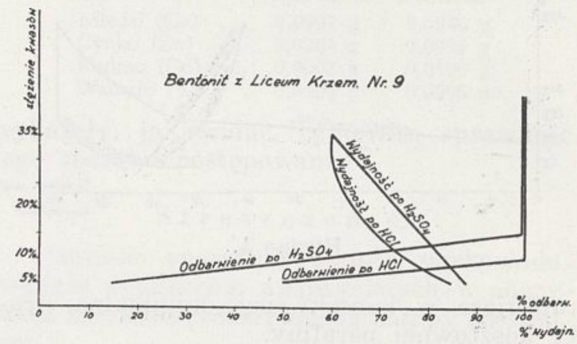
Przebieg aktywowania, w zależności od koncentracji kwasu, ilustrują załączone wykresy, gdzie uwidoczniony jest wpływ koncentracji kwasu na stopień aktywności ziemi i jej wydajność (pozostałość nie rozpuszczoną w kwasie). W miarę koncentracji kwasu aktywność ziemi wzrasta, wydajność maleje. Przy czym aktywność ziemi osiąga wartość maksymalną, przy pewnej koncentracji. Dalsze stężenie kwasu nie wpływa na wzrost aktywności, a jedynie zmniejsza wydajność ziemi, który to moment poza kosztami bezpośrednimi, jest także czynnikiem hamującym w stosowaniu nadmiernych stężeń kwasu.



Rycina 4.

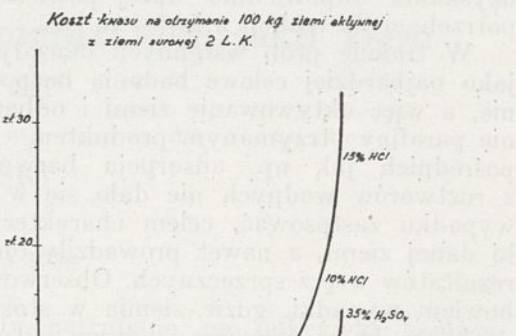
Na bentonitach krzemienieckich, badając ich aktywność względem parafiny, nie zauważyliśmy optimum dodatku kwasu, o którym mówi O. Eckard.

Aktywowanie bentonitów krzemienieckich przeprowadzono, porównując działanie kwasu solnego i siarkowego. Mieszaninami tych kwasów wykonano tylko próby sporadyczne. Kwas solny działa intensywniej i przy mniejszych koncentracjach daje dobre wyniki odbarwiania. Na dobrze dających się zaktywować ziemiach, działanie kwasu siarkowego, przy wyższych koncentracjach, jest bardzo bliskie lub identyczne, z działaniem kwasu eolnego. Stosowanie danego kwasu będzie dyktowane względami kalkulacji handlowej. Kwas solny ma na rynku znacznie wyższą cenę od siarkowego. To też produkcja oparta na kwasie solnym ograniczy się najprawdopodobniej do tych zakładów przemysłowych, które kwas solny otrzymują jako produkt uboczny. Przy zakupie kwasu po



Rycina 5.

cenach rynkowych stosowanie kwasu siarkowego kalkuluje się taniej, mimo stosowania wyższych koncentracji. Załączony wykres ilustruje koszty kwasu aktywującego na wyprodukowanie 100 kg ziemi odbarwiającej z uwzględnieniem stopnia odbarwienia parafiny; wydajność ziemi jest uwzględniona w przeliczeniu.



Rycina 6.

Przy procesie odbarwiania parafiny w praktyce, średni dodatek dobrych ziem odbarwiających wynosi 2%. Taki też dodatek przyjęliśmy jako stałą normę przy badaniu stopnia zaktywowania ziemi. Wszystkie doświadczenia przeprowadzone były w tych samych warunkach: temperatura +115°, czas 15 minut, przy 120 obrotach mieszadła na minutę. Jako wzorzec służyła parafina odbarwiona ziemią, o sprawdzonej dobroci, np. *Tonsil* (100%). Jako wzorce pośrednie przygotowano mieszanki o określonym stosunku, parafiny 100%-owej z su-

rową parafiną, przyjętą jako 0% odbarwienia. Stopień odbarwienia określono przez porównanie próbki odbarwionej z wzorcami.

Badania przeprowadzone wykazały, iż na terenie Wołynia posiadamy surowce o pierwszorzędnej wartości technicznej dla produkcji rafineryjnej. Odpowiednia rozległość złóż i należyte zorganizowanie eksploatacji, będą czynnikiem decydującym przy uruchomieniu i rozwoju tej nowej gałęzi produkcji.

Streszczenie.

Bentonity krzemienieckie badano pod względem przydatności do odbarwiania parafiny. Bentonity w stanie surowym do powyższego celu się nie nadają, należy poddać je przeróbce technicznej. Najważniejszą przy tym czynnością jest traktowanie kwasem. którego działanie ma na celu usunięcie związków nie biorących udziału w odbarwianiu, oraz wytworzenie jaknajwiększej powierzchni czynnej przy odbarwianiu, co następuje przez usunięcie z krzemianów gliniano-żelazowych — glinu i żelaza.

Bentonity aktywowano kwasami solnym i siarkowym, zwracając uwagę który z kwasów daje lepsze wyniki. Okazało się, że ziemie nadają się do aktywowania obu kwasami, przyczym aktywowanie kwasem siarkowym wypada taniej.

SUMMARY.

Krzemieniec bentonites have been examined from the point of view of their suitability for the decoloring of paraffins. Bentonites cannot be used in their raw state for the above mentioned purpose but must be subjected to chemical change. The most important feature of this procedure consists of treatment with the acid to remove the compounds which not working in the decoloring process and to develop as much as possible the active surface, which can be actieved by the removal of aluminum and iron from the iron-aluminum silicates. The bentonites were activated with hydrochloric and with sulphuric acids. It was found that activation gives equally good results when using either of the above mentioned acids but the use of sulphuric acid proved to be cheaper.

Znaczenie płukania masła w świetle analizy chemicznej

Le rôle du rinçage du beurre au point de vue de l'analyse chimique

Eug. PIJANOWSKI

Zakład Mikrobiologii i Przemysłu Rolnego Szkoły Głównej Gosp. Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 18 października 1938

Wstęp

Rola, jaką odgrywa płukanie masła, doznała właściwego oświetlenia dopiero w latach ostatnich, kiedy to wyniki badań Boysena[1]), Rahna[2]), Kinga[3]) i in. pozwoliły lepiej zrozumieć budowę fizyczną masła. Na masło zapatrujemy się jako na niejednorodną mieszaninę trzech głównych faz: tłuszczowej, wodnej i gazowej. Faza wodna rozproszona jest w tłuszczu pod postacią drobnych kropelek wody i maślanki, zachowujących wzajemną łączność ze sobą za pośrednictwem otoczek białkowych na kulkach tłuszczu oraz białkowych fragmentów ścianek piany, powstałej podczas zamaślania śmietany. Faza tłuszczowa reprezentowana jest przez silnie sprasowane ze sobą kulki tłuszczowe, dla których łącznikiem są płynne frakcje tłuszczu mlecznego (tzw. wolny tłuszcz składający się głównie z oleiny) z ewentualnym dużym udziałem lecytyny.

W budowie masła wpływ swój akcentuje również wielkość ziarenek masła powstałych przez wzajemne złączenie się wielu kuleczek tłuszczowych. Średnica ziarenek masła, z pojawieniem się których kończymy proces zmaślania, wynosi zwykle 2 do 4 mm. Podczas płukania masła zastępujemy wodą maślankę znajdującą się na powierzchni owych ziarenek, podczas gdy zawarta wewnątrz ziarenek maślanka pozostaje na stałe uwięziona w maśle. Z licznych pomiarów Rahna i Boysena[4]) wynika, że ciecz zawarta wewnątrz ziarenek masła i reprezentowana głównie przez pierwotną maślankę— składa się z kropelek najdrobniejszych, o średnicy poniżej 15—20μ, podczas gdy ciecz „międzyziarnowa"—w dobrze wypłukanym maśle reprezentująca czystą wodę— na ogół składa się z kropelek większych, o średnicy 15—100 i więcej μ. Z pomiarów tych wynika również, że w 1 g masła występuje 10 do 20.10^9 kropelek wodnej fazy, z czego więcej niż 95% przypada na kropelki najdrobniejsze, Z drugiej strony ponie-

[1]) Boysen H. H. Milchwirtschaft Forsch.. 4, 221, (1927).

[2]) Rahn O. *Physik der Milchwirschaft*. 1928, Berlin. s. 95—117.

[3]) King. N. Kolloid Z. 52, 319, (1930).

[4]) Rahn O. i Boysen H. H. Journ. Dairy Sci. 11, 446, (1928).

waż w 1 g masła liczba bakteryj nie przekracza zwykle 100 milionów, przeto wypadałoby, że tylko co setna lub nawet co dwóch-setna kropelka cieczy może zawierać w sobie komórkę bakteryjną. Łącznik poszczególnych kropelek fazy wodnej (otoczki białkowe na kulkach tłuszczowych) mają zbyt nikłe wymiary, by za ich pośrednictwem bakterie mogły wędrować z kropli do kropli i stąd wynikałoby, że znaczna część maślanki i wody w maśle pozostaje w postaci jałowej, odizolowana od stosunkowo nielicznych kropelek zawierających bakterie. Jasne jest, że większe kropelki cieczy mają większą szansę zawierania w sobie przynajmniej jednego drobnoustroju, a ponieważ lwia część dużych kropli wody przypada na ciecz „międzyziarnową", przeto stopień zakażenia przez szkodliwe drobnoustroje tej właśnie cieczy jest miarą trwałości masła. Dlatego staramy się, by ciecz „międzyziarnowa" zawierała w sobie jak najmniej składników maślanki, płucząc masło dotąd, aż wyciskane z niego krople wody staną się zupełnie klarowne.

Cel doświadczeń

Z danych Hittchera[5]) wynika, że masło nie płukane zawiera tylko o 15 do 27% więcej substancyj białkowych niż masło płukane. Interesującym byłoby stwierdzenie, czy również w odniesieniu do innych składników (jak laktozy, kwasowości istnieją tak małe różnice w maśle płukanym i niepłukanym oraz zdanie sobie sprawy ze zmian we wzajemnym układzie poszczególnych składników. Następnie przez porównanie kwasowości lub stężeń laktozy w wodnej fazie masła możnaby uzyskać na tej zasadzie pewną charakterystykę stopnia wypłukania masła. Bliższe zbadanie wysuniętych tu kwestyj jest tematem niżej opisanych doświadczeń.

Technika doświadczeń

Próby przeprowadzono w spółdzielni mleczarskiej w Dzikuszkach. Spasteryzowaną śmietanę o zawartości 22—25% tłuszczu szczepiono czystymi kulturami bakteryj fermentacji mlekowej i ukwaszano do ok. 25—28° Soxhlet-Henkela w przeliczeniu na ciecz beztłuszczową (tzw. plazmę). Zmaślanie odbywało się w masielnicy ręcznej, przy temperaturze początkowej ok. 12° i końcowej 15°. Zmaślanie zatrzymywano w momencie utworzenia się regularnych ziarenek masła o średnicy ok. 3 mm. Po zlaniu maślanki większą część masła płukano dwukrotnie wodą o 13—14°, po czym wygniatano aż do zaniku objawów tzw. wolnej wody. Resztę masła wygniatano bez uprzedniego wypłukania. Przeprowadzono łącznie 8 zmaślań, otrzymując z każdego zmaślania po jednej próbce masła niepłukanego i płukanego.

W próbkach masła niezwłocznie oznaczano: zawartość wody, suchej masy beztłuszczowej i tłuszczu metodą dekantacyjną Kohmana[6]) oraz kwasowość plazmy, tłuszczu, zawartość ciał azotowych met. Kjeldahla[7]) (N· 6,38) i laktozy redukcyjną metodą Bertranda, sposobem opracowanym przez autora. Jednocześnie oznaczano kwasowość i zawartość tłuszczu w śmietanie i maślance. Po 2—3 tygodniowym przechowywaniu próbek masła w 12—15° oznaczano w nich ponownie kwasowość plazmy masła, tłuszczu i zawartość wody.

Wyniki doświadczeń

a) Wpływ płukania masła na zawartość w nim suchej masy beztłuszczowej, ciał azotowych, laktozy i kwasowość

Jak z tytułu rozdziału wynika, wpływ płukania masła rozpatrywać będziemy w odniesieniu jedynie do składników wodnej fazy masła, tzw. plazmy. Wyniki zestawia tablica 1. Widzimy tam, że przeciętnie z 8 doświadczeń w maśle nie płukanym zawartość suchej masy beztłuszczowej jest o 0,60%, substancyj azotowych o 0,169%, laktozy (hydratu) o 0,282% i kwasowość o 0,039% wyższa, niż w maśle płukanym. W liczbach względnych nadwyżka dla masła nie płukanego wyniesie: dla suchej masy beztłuszczowej o 58%, dla ciał azotowych o 38%, dla laktozy o 89% i dla kwasowości o 63%. Wyniki z poszczególnych doświadczeń wykazują w przybliżeniu ten sam wzajemny układ składników. Liczby te dowodzą, że przez płukanie najsilniej zmniejsza się w maśle koncentracja laktozy, w słabszym stopniu kwasowość i sucha masa beztłuszczowa, zaś w stopniu najsłabszym—zawartość substancyj białkowych. Wprawdzie nadwyżka ciał azotowych jest tu nieco wyższa (33%), niż w doświadczeniach Hittchera (ok. 22%), tym nie mniej jednak jest ona rażąco mała w porównaniu z ilością laktozy.

Stosunki te mogą nabrać właściwego oświetlenia po wyrażeniu koncentracyj omawianych składników w procentach wodnej fazy (plazmy) masła. W ten sposób otrzymujemy z grubsza rekonstrukcję składu maślanki nie rozwodnionej w przypadku masła niepłukanego oraz maślanki rozwodnionej w przypadku masła płukanego. W takim ujęciu otrzymujemy w plaźmie masła nie płukanego: suchej masy beztł. o 56%, ciał azotowych o 31%, laktozy o 87% i kwasów

[5]) Hittcher H. Landw. Jahrb. **51**, 489, (1918).

[6]) Kohman, patrz: Guthrie E. S. Techn. Bull. New York Agr. Exp. Sta. **477**, 5—6, (1928).

[7]) Pijanowski E. Roczniki Nauk Roln. i Leśn. **45**, (1938) — w druku.

TABLICA 1.

Wpływ płukania na skład chemiczny masła.

Nr dośw.	Rodzaj masła nie płukane (—) płukane (+)	Składniki masła: woda	sucha masa beztłuszczowa	tłuszcz (z różnicy)	subst. azotowe (N. 6,38)	laktoza (hydrat)	kwasowość (wodn. fazy jako kwas mlekowy)	W przeliczeniu na plazmę (tj. wodną fazę) masła: sucha masa beztłuszczowa	subst. azotowe	laktoza (hydrat)	kwasowość (ml $n/_1$ NaOH na 100 g plazmy)	Ilorazy koncentracyj w plaźmie masła nie płukanego i płukanego: sucha masa beztłuszczowa	subst. azotowe	laktoza	kwasowość
		%	%	%	%	%	%	%	%	%					
1	—	12,48	1,58	85,94	0,665	0,602	0,101	11,2	4,73	4,28	8,0	1,61	1,38	1,88	1,72
	+	13,12	0,98	85,90	0,485	0,321	0,059	6,95	3,44	2,28	4,65				
2	—	12,20	1,52	86,28	0,687	0,588	0,107	11,1	5,01	4,29	8,7	1,41	1,20	1,72	1,53
	+	12,65	1,08	86,27	0,575	0,344	0,070	7,85	4,19	2,50	5,7				
3	—	11,91	1,43	86,66	0,422	0,528	0,093	10,7	3,17	3,96	7,7	1,98	1,60	2,05	2,03
	+	12,65	0,72	86,63	0,265	0,258	0,046	5,4	1,98	1,93	3,8				
4	—	12,13	1,44	86,43	0,485	0,591	0,096	10,6	3,57	4,36	7,85	1,57	1,44	1,82	1,55
	+	12,73	0,92	86,35	0,337	0,326	0,062	6,75	2,47	2,39	5,05				
5	—	12,54	1,73	85,73	0,661	0,603	0,093	12,1	4,63	4,23	7,2	1,67	1,32	1,99	1,76
	+	13,02	1,02	85,96	0,491	0,299	0,052	7,25	3,50	2,13	4,1				
6	—	12,60	1,53	85,87	0,595	0,615	0,096	10,8	4,21	4,35	7,6	1,69	1,28	2,12	1,69
	+	12,49	0,85	86,66	0,437	0,273	0,054	6,4	3,28	2,05	4,5				
7	—	14,39	2,25	83,36	1,142	0,718	0,121	13,5	6,86	4,32	8,05	1,39	1,25	1,64	1,55
	+	14,54	1,56	83,90	0,887	0,424	0,076	9,7	5,51	2,63	5,2				
8	—	12,84	1,55	85,61	0,739	0,547	0,103	10,8	5,13	3,80	7,95	1,40	1,27	1,83	1,42
	+	13,02	1,09	85,89	0,570	0,294	0,076	7,2	3,77	1,95	5,6				
średnio	—	**12,64**	**1,63**	**85,73**	**0,674**	**0,599**	**0,101**	**11,42**	**4,72**	**4,20**	**7,88**	**1,56**	**1,32**	**1,87**	**1,64**
	+	**13,03**	**1,03**	**85,94**	**0,505**	**0,317**	**0,062**	**7,33**	**3,59**	**2,25**	**4,82**				
Różnica		—0,39	0,60	—0,21	0,169	0,282	0,039	4,09	1,13	1,95	3,06	—	—	—	—

o 63% więcej, niż w plaźmie masła płukanego.

W tejże tablicy zamieszczono ilorazy stężeń odnośnych składników w plaźmie masła nie płukanego i płukanego. Przeciętny iloraz wynosi: dla suchej masy beztł. 1,56, dla ciał azotowych 1,32, dla laktozy 1,87 i dla kwasowości 1,64.

Taki układ wyników daje się wytłumaczyć następująco: białko dość trudno ulega wymyciu z masła podczas płukania przede wszystkim dlatego, że pewna jego część jest silnie zaadsorbowana na powierzchni kulek tłuszczowych; zwiększona zawartość białek swoiście odbija się i na ilości suchej masy beztłuszczowej i na kwasowości plazmy masła.

Najbardziej wiarogodnym wskaźnikiem efektu wypłukania masła jest zawartość laktozy, albowiem stężenie jej w plaźmie pozostawać musi w ścisłym związku ze stopniem rozwodnienia serum masła. Iloraz koncentracyj laktozy w plaźmie masła nie płukanego i płukanego wynosi przeciętnie 1,87, z wahaniami od 1,64 do 2,12. Wynikałoby z tego, że na 1 część pierwotnej maślanki w maśle płukanym przypadało od 0,64 do 1,12 części wody. W nawiązaniu do budowy masła (p. wstęp) i przy założeniu, że w wyniku płukania zastępujemy wodą wyłącznie tylko maślankę „międzyziarnową", wypadałoby, że na ciecz „międzyziarnową" składa się od 39 do 53%, średnio 46,5% wodnej fazy masła.

Obliczenia powyższe obciążone są pewnym błędem wynikającym z tego, że stopień ukwaszenia śmietany, a stąd i kwasowość plazmy masła nie płukanego nie była wszędzie ściśle ta sama, skutkiem czego również w poszczególnych próbkach masła pozostawały odpowiednio większe lub mniejsze ilości cukru mlecznego. Jednak wobec stosunkowo małych różnic w kwasowości plazmy masła niepłukanego (do 1,5 mval 100 g czyli ok. 6° Soxhlet-Henkela, co odpowiada 0,135% kwasu mlekowego) błąd wynikający z tego tytułu nie przekracza 3%. Chcąc całkowicie wyeliminować wpływ zmiennej kwasowości, należałoby zsumować laktozę i przyrost kwasowości wyrażony w procentach kwasu mlekowego. Jednak byłoby to o tyle nieścisłe, że na kwasowość plazmy masła, poza kwasem mlekowym wpływa również zmienna i nie zmieniająca się w tym tempie co laktoza zawartość substancyj azotowych, a głównie kazeiny. Tu leży prawdopodobnie przyczyna tego, że ilorazy kwasowości plazmy masła nie płukanego i płukanego są wprawdzie znacznie większe od ilorazów stężeń substancji azotowych, to jednak zawsze są nieco mniejsze od ilorazów stężeń laktozy.

Uprzednio otrzymałem[7]), że na 1 g kazeiny izo-elektrycznej zużywa się ok. 10,9 ml 0,1 *n* NaOH wobec fenoloftaleiny, możliwe więc będzie skorygowanie na tej zasadzie kwasowości plazmy masła płukanego w ten sposób, aby udział kazeiny w kwasowości zredukowany został w stopniu proporcjonalnym do ilości laktozy, którą przyjęliśmy za miarę wypłukania masła. Tak więc zredukowaną kwasowość plazmy (A_r) obliczać będziemy z równania: $A_r =$

$$A - 1{,}1 \cdot 0{,}8\left(p - \frac{Pl}{L}\right) = A - 0{,}88\left(p - \frac{Pl}{L}\right),$$

gdzie: A oznacza bezpośrednią kwasowość plazmy masła płukanego, p—procent ciał azotowych w plaźmie masła płukanego, P—procent ciał azotowych w plazmie masła nie płukanego oraz l i L odsetki laktozy w plaźmie masła płukanego i nie płukanego. Użycie mnożnika 0,8 tłumaczy się tym, że wśród ciał azotowych mleka 80% przypada na kazeinę.

Dla wartości przeciętnych otrzymujemy:

$$A_r = 4{,}82 - 0{,}88\left(3{,}59 - \frac{4{,}72 \cdot 2{,}25}{4{,}20}\right) = 4{,}82 - 0{,}85 = 3{,}89^0.$$

Przez podzielenie średniej kwasowości plazmy masła nie płukanego przez tę wartość otrzymujemy 2,02, a więc nawet trochę więcej, niż przy oparciu się na laktozie. Z powyższego widzimy, że bezpośrednio otrzymana kwasowość plazmy masła płukanego może być porównywana z plazmą masła nie płukanego dopiero po wprowadzeniu poprawek wynikających ze stosunkowego zwiększenia się koncentracji ciał białkowych w plaźmie masła płukanego.

b) W p ł y w p ł u k a n i a m a s ł a n a j e g o t r w a ł o ś ć

W tablicy 2 zestawiono m. in. kwasowości plazmy i tłuszczu masła świeżo wyrobionego oraz przechowywanego przez 2—3 tygodni, przy 12—15⁰. Widzimy, że tak w płukanym, jak i w nie płukanym maśle kwasowość plazmy masła wzrosła o 1 do 4⁰ norm., przy czym w 6-ciu, na ogólną liczbę 8 doświadczeń, masło nie płukane wykazało większy przyrost kwasowości w porównaniu z masłem płukanym. W wyniku tego przeciętny przyrost kwasowości plazmy masła nie płukanego wyniósł 2,23⁰ norm., czyli ok. 10⁰ S. H., zaś dla płukanego 1,62⁰ norm., tj. ok. 6,5⁰ S. H. Świadczy to, że wprawdzie teoria o całkowitej izolacji kropelek fazy wodnej masła nie znajduje tu potwierdzenia, to jednak istotnie po wypłukaniu i wygnieceniu masła dalszy przyrost kwasowości plazmy ulega pewnemu zahamowaniu. W maśle solonym duża koncentracja chlorku sodu (ok. 10% w stosunku do plazmy) zahamowałaby całkowicie postępy fermentacji mlekowej.

TABLICA 2.

Przyrosty kwasowości w maśle nie płukanym i płul.anym, przechowywanym przez 2 — 3 tygodnie przy temp. 12 — 15⁰

Nr dośw.	Rodzaj masła nie płuk. (—) płukane (+)	Kwasowość (ml n/1 NaOH na 100 g)								Ubytek wody po 2—3 tygodn. %
		plazmy[8]) śmietany	plazmy[8]) maślanki	plazmy[8]) masła			tłuszczu masła			
				na początku	po 2—3 tygodn.	przyrost	na początku	po 2—3 tygodn.	przyrost	
1	—	6,85	6,59	8,0	9,3	1,3	1,4	3,4	2,0	0
	+			4,65	6,2	1,55	1,4	2,4	1,0	0
2	—	7,05	6,77	8,7	9,8	1,1	1,5	4,3	2,8	0
	+			5,7	6,45	0,75	1,5	1,9	0,4	0,25
3	—	7,58	6,98	7,7	8,85	1,15	1,6	2,4	0,8	0,3
	+			3,8	5,35	1,55	1,6	2,1	0,5	0
4	—	7,33	7,10	7,85	9,8	1,95	1,6	5,3	3,7	0,15
	+			5,05	6,5	1,45	1,6	3,5	1,9	0
5	—	6,59	6,04	7,2	10,6	3,4	1,3	2,0	0,7	0
	+			4,1	6,05	1,95	1,3	2,0	0,7	0
6	—	6,89	6,79	7,6	9,75	2,15	1,2	2,0	0,8	0
	+			4,5	5,7	1,2	1,2	2,0	0,8	0
7	—	6,81	5,68	8,05	11,9	3,85	1,2	3,8	2,6	0,4
	+			5,2	8,15	3,05	1,2	2,1	0,9	0
8	—	7,25	6,38	7,95	10,9	2,95	2,0	3,2	1,2	0,85
	+			5,6	7,1	1,5	2,0	3,2	1,2	0,2
średnio	—	**7,04**	**6,54**	**7,88**	**10,11**	**2,23**	**1,48**	**3,30**	**1,82**	—
	+			**4,82**	**6,44**	**1,62**	**1,48**	**2,40**	**0,92**	—
Różnica		—	—	3,06	3,67	0,61	0,00	0,90	0,90	—

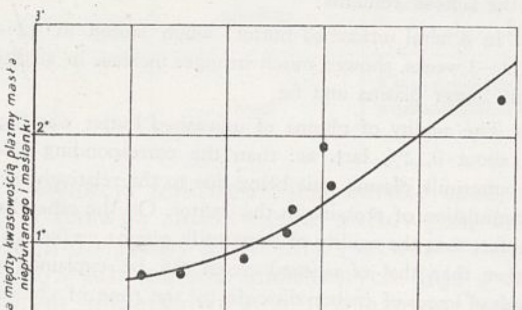
[8]) Termin „plazma" przyjął się w technologii mleczarskiej jako odpowiednik cieczy beztłuszczowej mleka, masła itp. W przypadku maślanki mała zawartość w niej tłuszczu (ok. 0,5%) sprawia, że po przeliczeniu na plazmę wyniki minimalnie różnią się od kwasowości maślanki wraz z tłuszczem.

Pozostaje to w zgodzie z wynikami doświadczeń Rahna i Boysena, którzy stwierdzili również przyrosty kwasowości w maśle świeżo wyrobionym, jakkolwiek tempo ukwaszania było znacznie wolniejsze w porównaniu z przyrostami kwasowości samej maślanki, przechowywanej w naczyniu zamkniętym oraz w tej samej temperaturze, co masło. Świadczy to, że jakkolwiek bakterie fermentacji mlekowej nie mogą bezpośrednio przedostawać się z kropelki do kropelki na skutek zbyt wąskich przewodów (ok. 10 mμ), jakimi są otoczki białkowe i ścianki piany, to jednak przewodami tymi dyfundować mogą produkty fermentacyj oraz w pewnej mierze enzymy, w wyniku czego następuje przyrost kwasowości i w kropelkach jałowych.

Również i przyrosty kwasowości tłuszczu są na ogół wyższe w maśle nie płukanym. Przeciętnie przyrost kwasowości tłuszczu dla tego masła po 2—3 tygodniach wypadł 1,82° norm., zaś dla płukanego tylko 0,92°, tj. dwa razy mniej. Można przypuszczać, że większe stężenie jonów wodorowych sprzyja hydrolizie tłuszczów w sensie bezpośrednim oraz pośrednio przez zwiększenie potencjału oksydo-redukcyjnego, względnie przez stworzenie korzystniejszych warunków dla rozwoju pleśni (np. *oidium lactis*) obdarzonych własnościami lipolitycznymi.

c) Porównanie kwasowości masła z kwasowością śmietany i maślanki

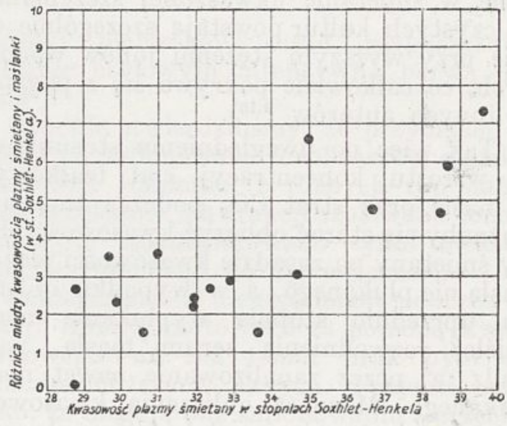
Oczywiście zestawień kwasowości masła, śmietany i maślanki dokonywać można dopiero po wyrażeniu kwasowości w stosunku do cieczy beztłuszczowej (plazmy), w której odbywa się właściwy proces kwaszenia.



Rycina 1.

W tablicy 2 podane są kwasowości (w stop. norm.) plazmy śmietany i maślanki. Przez porównanie ich z kwasowością plazmy masła nie płukanego stwierdzamy, że: 1) kwasowość plazmy masła nie płukanego jest zawsze znacznie (średnio o 1,34° = 5,4° S. H.) wyższa od kwasowości plazmy maślanki oraz 2) plazma maślanki wykazuje nieco niższą (średnio o 0,5° = 2° S. H.) kwasowość niż beztłuszczowa ciecz śmietany.

Punkt 1) daje się wyjaśnić poruszanym już uprzednio wpływem wzrostu koncentracji ciał białkowych. W dwu próbkach maślanki (z dośw. 1 i 2) znalazłem odpowiednio: 3,16 i 3,22% ciał azotowych, podczas



Rycina 2.

gdy w plaźmie masła nie płukanego zawartość tych substancyj jest znacznie wyższa: 4,73% i 5,01% (tablica 1). W innych doświadczeniach[7]) otrzymywałem zawsze znacznie mniejszą zawartość białek w maślance w porównaniu z plazmą masła niepłukanego. Wpływ białka potwierdza się tu również w ten sposób, że, jak to wynika z wykresu 1 różnica między kwasowością plazmy masła nie płukanego i maślanki jest tym większa im wyższa jest zawartość substancyj azotowych w plaźmie masła.

Ponieważ w maślance przeciętnie jest 3,2% substancyj azotowych, podczas gdy w plaźmie masła stwierdzono w danym wypadku średnio 4,72% N· 6,38, przeto nadwyżka ok. 1,5% powinna podnieść kwasowość plazmy masła niepłukanego o 1,1. 0,8·1,5 =1,32°, a więc praktycznie to samo, co otrzymano przy porównywaniu kwasowości plazmy masła i maślanki.

Punkt 2, tj. nieco niższa kwasowość maślanki w porównaniu ze śmietaną daje się wytłumaczyć głównie ucieczką dwutlenku węgla podczas zmaślania. Wprawdzie pewne obniżenie się kwasowości maślanki może być następstwem spadku koncentracji ciał białkowych na korzyść masła, jednak w rzeczywistości ubytek w maślance białek z tego tytułu jest zbyt nikły (ok. 0,1%), by tym uzasadniać bądź co bądź wyraźnie niższą (o ok. 0,5° norm.) kwasowość maślanki w porównaniu z plazmą śmietany.

W śmietanie prawidłowo ukwaszonej powstaje obok kwasu mlekowego pewna ilość kwasu octowego, acetylometylokarbinolu i dwutlenku węgla (ok. 0,02%), który na początku zmaślania gwałtownie uchodzi z masielnicy. Wykres 2 zestawia wyniki 16-tu dodatkowych prób, z których zdaje się wynikać, że różnica między kwasowością plazmy śmietany i maślanki jest na ogół tym większa, im wyższe było ukwaszenie śmietany. Wynikałoby z tego również, że produkty lotne w śmietanie ukwaszonej szczepionkami czystych kultur powstają szczególnie obficie przy wyższym stężeniu jonów wodorowych, co całkowicie pokrywa się z poglądami innych autorów [9,10]).

Tak więc po uwzględnieniu stosunkowego wzrostu koncentracyj ciał białkowych w maśle oraz strat CO_2 podczas zmaślania możnaby się starać obliczyć kwasowość plazmy śmietany na zasadzie kwasowości plazmy masła nie płukanego, a w wypadku obliczenia uprzednio stopnia wypłukania masła (ściślej rozwodnienia serum masła, patrz rozdz. a) przez zanalizowanie nawet masła płukanego. Możność obliczenia kwasowości śmietany i stopnia wypłukania masła przy oparciu się jedynie na wynikach analizy produktu końcowego, jakim jest masło, posiadałaby duże znaczenie praktyczne, umożliwiając instytucjom nadzorczym sprawowanie kontroli w zakresie dwóch bardzo istotnych czynników w przerobie śmietany na masło. Bliższe rozważania na powyższe tematy oraz szerszy materiał doświadczalny zawiera praca następna, pt.: „Oznaczanie stopnia rozwodnienia serum masła".

Streszczenie

Zanalizowano 8 par próbek masła nie płukanego i płukanego[11]), przy czym zawartość ciał azotowych, laktozy, suchej masy beztłuszczowej oraz kwasowość przeliczono na tzw. plazmę (tj. wodną fazę) masła. Z porównania wynikło, że zawartość ciał azotowych nie zmniejsza się w plaźmie masła wypłukanego w tym samym stosunku co laktoza, której koncentracja w plaźmie masła płukanego może służyć za miarę stopnia rozwodnienia serum, a tym samym za wskaźnik stopnia wypłukania masła. Również i kwasowość plazmy—po uwzględnieniu stostosunkowego wzrostu koncentracji białek, co odpowiednio podwyższa kwasowość, nieźle wskazywała stopień rozwodnienia plazmy masła.

Masło nie płukane wykazało po 2—3 tygodniowym przechowywaniu w 12—15° silniejszy przyrost kwasowości plazmy i tłuszczu w porównaniu z masłem płukanym.

Kwasowość plazmy masła niepłukanego jest wyższa, niż kwasowość plazmy maślanki z powodu wyraźnego nagromadzenia się ciał białkowych w maśle; z drugiej strony kwasowość maślanki jest nieco niższa od kwasowości plazmy śmietany głównie z powodu ucieczki dwutlenku węgla.

SUMMARY

The Significance of Washing of Butter in the Light of Chemical Analysis

Eight pairs of samples (each pair of the same churning) of both unwashed and washed, ripened, unsalted butter were analyzed, and the contents of total N · 6,38, lactose, solids-non-fat and acidities were expressed in percentages of butter plasma (i. e. 100 minus fat). The results prove that the changes in nitrogen content do not follow the changes of lactose in the plasma of washed butter. The relative accumulation of proteins in the washed butter as compared with those of unwashed butter specifically influenced the acidity of butter plasma. Due corrections involving the acidity of the isoelectric casein were introduced, after which the ratio of corrected acidities of plasmas of unwashed and washed butter fairly corresponded with that based on the lactose contents.

In general unwashed butter, when stored at 12—15° for 2—3 weeks, showed much stronger increase in acidity of both butter plasma and fat.

The acidity of plasma of unwashed butter was higher by about 0,12% lact. ac. than the corresponding acidity of buttermilk plasma, this being due to the relatively strong accumulation of proteins in the butter. On the other hand, the fact that the acidity of buttermilk plasma was somewhat higher than that of ripened cream can be explained as a result of losses of carbon dioxyde by the time of churning.

---

[9]) Michaelian M. B., Farmer R. S. i Hammer B. W. Res Bull. Jowa Agr. Exp. Sta. **155**, (1933).

[10]) Matuszewski T. Pijanowski E. i Supińska J. Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. **36**, 1—25, (1936).

[11]) Każda para próbek reprezentowała jedno masło płukane i jedno nie płukane, z tego samego wyrobu.

O sulfokwasach naftowych VII[1)]
Wykrycie fenolosulfokwasów pośród produktów działania kwasu siarkowego na oleje mineralne

Constatation de la présence des acides phénol-sulfoniques dans les produits de l'acide de l'action sulfurique sur les huiles minérales

S. PILAT i J. SEREDA

Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 18 października 1938

Dotychczasowe badania kwasów sulfonowych, tworzących się przy procesie rafinacji olejów mineralnych za pomocą kwasu siarkowego—dały w wyniku poznanie ich właściwości fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych oraz pozwoliły na podział sulfokwasów naftowych na cztery charakterystyczne grupy[1)]. Podział ten oparliśmy na różnej rozpuszczalności sulfonianów wapniowych w wodzie i eterze etylowym oraz na różnym zabarwieniu eterowego roztworu sulfonianów żelazowych. Ponieważ chemiczna konstytucja sulfokwasów naftowych jest dotychczas nieznana, podział ten dla ułatwienia orientacji ma na celu określenie pochodzenia i charakterystycznych cech poszczególnych grup sulfokwasów, przy czym kwestia różnic w ich charakterze chemicznym pozostaje otwarta.

Określenie sulfokwasów	Rozpuszczalność sulfokwasów w olejach mineral.	Występowanie	Rozpuszczalność sulfonianów Ca		Reakcja żelazowa: Barwa sulfonianów Fe^{III} w eterze etyl.
			w wodzie	w eterze etyl.	
α	nierozp.	Kwas odpadkowy po konc. i dym. H_2SO_4	nierozp.	nierozp.	nierozp.
β	rozp.	Ług odpadkowy po konc. H_2SO_4	nierozp.	rozp.	błękitna (Reakcja żelazowa pozytywna)
γ	nierozp.	Kwas odpadkowy po konc. i dym. H_2SO_4	rozp.	nierozp.	nierozp.
δ	rozp.	Kwas odpadkowy, ekstrakt wodno-alkoh. i ług odpadk. po dym. H_2SO_4	nierozp.	rozp.	żółta (Reakcja żelazowa negatywna)

,,Reakcja żelazowa" jest bardzo czułą reakcją barwną sulfokwasów naftowych, należących do grupy β: Wodny roztwór wolnych kwasów lub ich soli alkalicznych daje z roztworem jakiejkolwiek soli żelazowej bezpostaciowy niebieskawy osad, rozpuszczalny w eterze etylowym intensywną barwą błękitną[2)].

Obecnie stwierdziliśmy, że przyczyną tej reakcji są sulfonowane fenole wyżej molekularne. Jak wiadomo, z różnych rop naftowych względnie ich frakcji izolowano fenole, z których zidentyfikowano tylko niektóre najniższe homologi do C_{11} włącznie[3)].

Jakiemu losowi ulegają fenole podczas rafinacji frakcyj naftowych za pomocą kwasu siarkowego—na ten temat brak było dotychczas bliższych danych. Przypuszczano tylko, że ulegają one sulfonowaniu i przechodzą do kwasu odpadkowego[4)]; można się było tego spodziewać sądząc po nierozpuszczalności w olejach mineralnych znanych sulfopochodnych fenolu i najbliższych homologów. Tymczasem obecnie stwierdziliśmy, że sulfonowane fenole wyżej molekularne pozostają podczas rafinacji w zakwaszonym oleju, ponieważ są w nim rozpuszczalne i następnie przechodzą do ługu odpadkowego. Z porafinacyjnych wód odpadkowych udało się nam je izolować w postaci soli żelazo-

[1)] I. S. v. Pilat, J. Sereda i W. Szankowski, Petroleum **29**, z. 3 (1933) — II. J. Sereda, Petroleum **30** z. 19 (1934)—III. S. v. Pilat i J. Sereda, Fettchem. Umschau **41**, 171, 200, 237, (1934)—IV. S. v. Pilat i W. Szankowski, Petroleum **30**, z. 10, (1934) — V. J. Sereda, Ber. **68**, 1933 (1935),—VI. S. v. Pilat i N. Turkiewicz, Petroleum **34**, z. 8 (1938), — oraz a) E. Neyman i S. Pilat, Ind. Eng. Chem. **26**, 395, (1934),—b) J. Sereda, Przemysł naft. **11**, 506, (1936),— c) W. Kisielewicz, S. v. Pilat i J. Sereda, Petroleum **34**, z. 10 (1938).

[2)] zob. 1)II.

[3)] E. Holzmann i St. v. Pilat, Brennstoff-Chem. **11**, 409, (1930) — J. Winkler, Przemysł naft. **5**, 159, (1930) — oraz zob. *The Science of Petroleum*, 1938, II, 1007.— E. Waldmann, *Erdölbestandteile*, 1937, 60, — C. D. Nenitzesku i tow. Ber. **71**, 2058 (1938).

[4)] L. Gurwitsch, *Wissenschaftliche Grundlagen*, 1924, 283. — N. I. Czernożukow, *Teorija oczystki*, 1924, 48, — S. S. Namjetkin, *Chimja niefti*. 1935, 223

wych, dzięki wspomnianej reakcji barwnej. Wykorzystując fakt, że wszystkie sulfokwasy naftowe w mniejszym lub większym stopniu odszczepiają grupę sulfonową przy gotowaniu z 20%-owym kwasem solnym[5]), otrzymaliśmy odpowiednią resztę organiczną, która okazała się mieszaniną fenoli.

W ten sposób, pośród produktów działania kwasu siarkowego na oleje mineralne, wykryto po raz pierwszy sulfopochodne fenoli ropy naftowej.

Po wykryciu reakcji żelazowej nie podejrzewaliśmy w pierwszej chwili, że przyczyną jej mogą być fenole względnie ich kwasy sulfonowe, ponieważ wiadomo, że barwne związki, jakie tworzą dotychczas znane fenole z $FeCl_3$, są w organicznych rozpuszczalnikach nierozpuszczalne; wyjątek stanowi alkohol, w którym tylko fenole bardziej złożone dają barwną reakcję[6]). Również i barwne związki fenolosulfokwasów z $FeCl_3$ nie rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach, lecz tylko w wodzie i o ile nam wiadomo to rozpuszczalne w eterze barwne związki fenolosulfokwasów nie były dotychczas znane.

Pierwsze podejrzenie w tym kierunku nasunęły nam próby otrzymania sulfochlorków kwasów grupy β. Mianowicie okazało się, że przez zmydlenie sulfochlorków, otrzymywanych zapomocą różnych metod[7]) powstawały zawsze sulfoniany rozpuszczalne w wodzie, lecz wolne kwasy z nich wydzielone były w wodzie nierozpuszczalne pomimo, że pierwotne rozpuszczały się łatwo. W ten sposób otrzymane sulfokwasy, w wodzie nierozpuszczalne, nie dawały już pozytywnej reakcji żelazowej, zabarwiając eter barwą żółtą. Negatywną reakcję żelazową dawały również sulfolwasy rozpuszczalne w wodzie, które w minimalnej ilości obok nierozpuszczalnych otrzymywano z sulfochlorków[8]).

Spostrzeżenia te nasunęły myśl, że w skład β sulfokwasów naftowych wchodzą fenolosulfokwasy, których grupa OH działaniem środka chlorującego podczas otrzymywania sulfochlorków zostaje podstawiona atomem chloru; albowiem jest faktem znanym, że fenolosulfochlorki z reguły nie powstają, ponieważ grupa hydroksylowa również reaguje z środkiem chlorującym[9]). Wskutek tego wolne kwasy sulfonowe z sulfochlorków otrzymane już się w wodzie nie rozpuszczają jak również nie dają barwnej reakcji żelazowej. Analogicznie estry i etery fenolowe nie dają barwnej reakcji z $FeCl_3$, ponieważ grupa OH jest zajęta[10]) co jest zgodne z tym, że według Raschiga[11]) barwne reakcje fenoli z $FeCl_3$ polegają na reakcji z grupą hydroksylową. Rzeczywiście przekonano się, że β-sulfoniany dają dwuazową reakcję Graefego.

Ponieważ nie ulega najmniejszej wątpliwości, że w przypadku barwnych sulfonianów żelazowych mamy do czynienia z pochodnymi fenoli, przedstawiamy poniżej wyniki dotychczasowych badań[12]) pomimo, że mają one charakter orientacyjny.

Jako materiał wyjściowy dla otrzymania β-sulfonianów żelazowych wybrano kwaśną wodę odpadkową po kwasowej rafinacji destylatu naftowego, ponieważ chodziło o izolowanie najniżej molekularnych sulfonianów. Ponadto wybrano frakcję z destylacji rurowo-wieżowej, pracującej w sposób bardziej zachowawczy od kotłowej, wskutek czego można było oczekiwać mniejszej zawartości olefin w destylacie naftowym; albowiem pod działaniem kwasu siarkowego tworzą się estrowe kwasy alkilo-siarkowe, które przy odszczepianiu grupy sulfonowej z sulfonianów żelazowych ulegałyby hydrolizie na alkohole, a te zanieczyszczałyby niepotrzebnie oczekiwane fenole. Koncentrat wody odpadkowej o c. wł. 1,126/15° i o liczbie zobojętnienia 34 mg KOH/g, słabo zalkalizowano i odparowano do suchości, oddzielając wypadający z koncentratu siarczan sodowy. Suchą pozostałość ekstrahowano alkoholem aż do zaniku reakcji żelazowej w pozostałości, z ekstraktu odpędzono alkohol i zapomocą eteru naftowego usunięto z roztworu wodnego, zakwaszonego wobec metyloranżu, węglowodory i kwasy naftenowe, pozostawiając w roztworze sulfoniany sodowe[13]).

Z wodnego roztworu oczyszczonych sulfonianów strącono zapomocą chlorku żelazowego sulfoniany żelazowe i wyekstrahowano je do eteru etylowego, a po odpędzeniu eteru przemyto eterem naftowym od ewentualnych resztek zanieczyszczeń organicznych i w końcu wodą od nadmiaru $FeCl_3$, aż do zaniku jonów Cl'. Tak oczyszczone sulfoniany żelazowe otrzymano z wydajnością 0,5% licząc na wodę porafinacyjną.

Z powodu trudności zachodzących przy suszeniu sulfonianów żelazowych sporządzono roztwór eterowy o znanej koncentracji i do analiz brano potrzebną ilość roztworu,

[5]) zob. 1/V.

[6]) Richter — Anschütz, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen* 1935, II/2, 208.

[7]) Hefter, Ber. **18**, 3157, (1885). — Schröder, Ber. **39**, 1563, (1906), — Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden* 1923, II. 289.

[8]) Doświadczenia wykonane przez K. Macurę.

[9]) J. Houben, *Die Methoden der organischen Chemie*, 1930, III, 1306 i Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden* 1923, II. 300.

[10]) L. Rosenthaler, *Der Nachweis org. Verbindungen* 1923, 447 i 397.

[11]) Z. angew. Chem. **20**, 2065, (1907); — (zob. 10) str. 238.

[12]) Doświadczenia wykonane przez K. Czuczwarę.

[13]) Sposób preparatywny na podstawie opracowanej metody analitycznej, zob. [1])III.

odpędzając przy suszeniu eter. Szeregiem prób ustalono warunki suszenia, znajdując, że przy temperaturze poniżej 65° (termostat z alkoholem metylowym) i przy zmniejszonym ciśnieniu udaje się wysuszyć sulfoniany żelazowe do stałej wagi bez spowodowania zaniku reakcji żelazowej, pod warunkiem suszenia substancji w ciągu 2—3 godzin i w ilościach najmniejszych potrzebnych do jednego oznaczenia (0,2—0,5 g).

Analiza elementarna sulfonianów żelazowych w opisany sposób otrzymanych i wysuszonych wykazała średni skład:

55,8%	C (m. Liebiga)
7,7%	H
8,3%	S (m. Cariusa)
5,2%	Fe (odparowanie z HNO_3 i prażenie)
23,0%	O (z różnicy do 100%)
100,0%	

któremu odpowiada wzór empiryczny dla soli $C_{50}H_{82}S_3O_{15}Fe$, a ciężar molekularny obliczony M=1044, zaś dla sulfokwasów w przybliżeniu $C_{17}H_{27}SO_5H$ przy założeniu, że 1 atom Fe przypada na 3 mole kwasu (M=344).

Starano się o to usilnie, aby do analizy suszyć substancję tak, aby barwa jej nie uległa zmianie, nie zdając sobie jeszcze sprawy z możliwości wpływu śladów wody na zabarwienie roztworu badanych sulfonianów żelazowych. Prawdopodobnie wskutek tego wzór sumaryczny dla soli nie odpowiada ściśle wzorowi empirycznemu otrzymanych fenoli wykazując 1 atom tlenu więcej, co mogło być spowodowane zawartością wilgoci w analizowanych próbkach, ponieważ procent tlenu obliczano jak zwykle z różnicy do 100.

Celem otrzymania reszty organicznej po odszczepieniu grupy sulfonowej, ogrzewano sulfoniany żelazowe (20 g) z 150 cm³ kwasu solnego (20%) przez 90 min. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną, o wyraźnym zapachu fenolowym, zadano eterem naftowym, do którego przeszły produkty reakcji a nierozpuszczona pozostała mała część sulfonianów, które nie tworzą barwnych soli żelazowych, a wchodzą w skład sulfonianów grupy β. Roztwór fenoli w eterze naftowym przemywano wodą, rozpuszczalnik odpędzono, pozostałość rozpuszczono w 10%-owym ługu sodowym i roztwór ekstrahowano eterem, a ekstrakt eterowy ługiem. Z roztworu alkalicznego wydzielono fenole przez zakwaszenie do eteru etylowego i po wysuszeniu w próżni (100° i 14 mm Hg) otrzymano frakcję I w ilości 0,4 g w postaci ciemno-żółtego oleju o zapachu fenolowym i o intensywnej dwuazowej reakcji Graefego. Fenole te po sulfonowaniu zapomocą stężonego kwasu siarkowego (krótkie ogrzewanie na łaźni wodnej z małym nadmiarem kwasu) nie dały pozytywnej reakcji żelazowej, i przedstawiają widocznie najniżej molekularne fenole otrzymanej mieszaniny, które łatwo rozpuszczają się w 10%-wym ługu. Główny roztwór fenoli w eterze naftowym przemyto wodą przy czym do wody, która faktycznie stała się rozcieńczonym ługiem, przeszła frakcja II fenoli. Izolowano ją jak poprzednią w ilości 3,5 g również w postaci ciemno-żółtego oleju, lecz o łagodniejszym zapachu fenolowym i o intensywniejszej reakcji dwoazowej, niezawierającego ani śladu siarki. Fenole te po sulfonowaniu wykazały już pozytywną reakcję żelazową z barwą zielonkawą. W końcu, z roztworu w eterze naftowym izolowano frakcję III fenoli w ilości 11 g o identycznym wyglądzie i właściwościach wyżej podanych lecz o słabym zapachu fenolowym.Fenole te po sulfonowaniu dały pozytywną reakcję żelazową z intensywną barwą błękitną. Tę ostatnią frakcję fenoli odbarwiono węglem aktywnym przez gotowanie w rozworze alkoholowym, otrzymując po wysuszeniu w próżni (100° i 14 mm Hg) substancję jaśniejszą, żółtą, która posiadała współczynnik załamiania światła $n^{21}_D=1,527$.

Analiza elementarna wykazała średni skład:

83,2%	C
10,6%	H
6,2%	O
100,0%	

odpowiadający wzorowi empirycznemu $C_{17}H_{26}OH$.

Ciężar drobinowy obliczony ze wzoru M=247.
„ „ oznaczony krioskopowo w naftal. M=261.
L. hydroksylowa 290.

Zastanawiające jest, że sumarycznie otrzymano 14,9 g fenoli z 20 g sulfonianów żelazowych co przypadkowo w zupełności zgadza się z wydajnością teoretyczną 15 g, przy założeniu ciężarów drobinowych dla soli M=1044, a dla fenoli M=261.

Sole sodowe otrzymane z oczyszczonych sulfonianów żelazowych działaniem ługu na ich roztwór eterowy, po gotowaniu przez 2 godz. z 1*n* i 2,5*n* NaOH nie wykazują w roztworze jonów SO_4''; podczas suszenia przy temperaturze 120° w ciągu 3 godzin nie ulegają zmianom tj. nie wykazują potem w roztworze odczynu kwaśnego ani jonów SO_4'', co czynią sulfoniany zawierające chociażby małą domieszkę sodowych soli kwasów alkilo-siarkowych[14]).

Fenolo-sulfoniany żelazowe (wysuszone dają się proszkować, lecz są higroskopijne) wykazują ciekawe zachowanie się względem wody i pod działaniem temperatury, które

[14]) zob. [1]) b).

to czynniki wpływają na charakter ich zabarwienia w rozpuszczalnikach organicznych. W wodzie rozpuszczają się częściowo tylko najniżej molekularne szczególnie w obecności eteru etylowego. Są nierozpuszczalne w kwasie octowym, eterze naftowym i wogóle w węglowodorach alifatycznych. W alkoholach alifatycznych, aromatycznych i naftenowych, acetonie, eterze etylowym, octanie amilowym i terpentynie rozpuszczają się z barwą błękitną, w benzolu i węglowodorach chlorowanych, barwą bardziej zieloną, a w pirydynie niekiedy fiołkową. Na charakter zabarwienia i łatwość rozpuszczania się soli wpływają w wysokim stopniu ślady wody. Np. w bezwodnym eterze etylowym rozpuszczają się trudniej i roztwór przyjmuje barwę brunatną a dopiero po dodaniu kropli wody i ewentualnie śladów $FeCl_3$ występuje barwa błękitna. Temperatura wpływa również na zmianę barwy roztworu; barwa błękitna albo zielona zanika w temperaturze około 70^0, np. w benzolu, czterochlorku węgla, a po oziębieniu roztworu powraca.

Długotrwałe suszenie soli poniżej 65^0 lub krótsze, lecz powyżej 80^0 powoduje również utratę barwy błękitnej po rozpuszczeniu soli wysuszonej. Dzieje się to nawet po wyschnięciu np. roztworu eterowego w temperaturze pokojowej i dopiero dodatek kropli wody przywraca barwę pierwotną roztworu. Fenolo-sulfoniany żelazowe wysuszone powyżej 100^0 nawet po dodaniu wody do roztworu eterowego nie przyjmują z powrotem barwy błękitnej, lecz dzieje się to dopiero po zamianie ich na sole sodowe i powtórzeniu reakcji lub przez dodatek $FeCl_3$.

Odczyn roztworów soli żelazowych jest silnie kwaśny wobec czerwieni kongo. Sól przemyta wodą do odczynu obojętnego, przybiera przy staniu z wodą z powrotem odczyn kwaśny. Dzieje się tak samo jeśli np. dodać kroplę wody do roztworu w bezwodnym eterze etylowym. Gotowanie soli przemytej pociąga za sobą również odczyn kwaśny i równocześnie woda zabarwia się na kolor żółto-brunatny; dopiero dodatek śladu $FeCl_3$ przywraca barwę błękitną roztworu eterowego.

Wszystkie te zjawiska zdają się stać w związku z grupą hydroksylową fenolosulfokwasów, z którą część Fe jest prawdopodobnie związana i tym należy tłumaczyć np. konieczność dodania śladu $FeCl_3$, aby w niektórych przypadkach przywrócić pierwotną barwę roztworu. W końcu należy wspomnieć jeszcze o jednym ciekawym zachowaniu się fenolo-sulfonianów żelazowych. Roztwory ich w rozpuszczalnikach organicznych (eterze) podczas suszenia nad bezwodnym Na_2SO_4, K_2CO_3 lub $CaCl_2$ odbarwiają się w krótkim czasie, przy czym powodem tego nie jest odwodnienie roztworu, ponieważ to samo zjawisko następuje jeśli roztwór eterowy wytrząsać n. p. z roztworem chlorku sodowego. W tym wypadku zachodzi podwójna wymiana, a barwa roztworu eterowego powraca dopiero po dodaniu $FeCl_3$.

Na zakończenie należy zauważyć, że niektóre przemiany jakim podlegają fenolosulfoniany żelazowe np. zanik i powrót zabarwienia roztworu ze zmianą temperatury, nasuwają na myśl tautomerne względnie desmotropowe przemiany związków enolowych. Jest to w tym przypadku tym bardziej prawdopodobne, że $FeCl_3$ daje z enolowymi związkami czerwone, fioletowe lub niebieskie zabarwienie roztworów i w odróżnieniu od fenoli barwa przechodzi do organicznych rozpuszczalników[15]), a wymagane dla przyjęcia dwu form strukturalnych ugrupowanie atomowe $-CH=C<OH$ u związków fenolowych ma miejsce.

Zestawienie wyników

Z produktów działania kwasu siarkowego na oleje mineralne izolowano po raz pierwszy sulfopochodne fenoli, pochodzących z ropy naftowej. Z fenolo-sulfokwasów po odszczepieniu grupy sulfonowej otrzymano fenole o cięż. drobinowym około 260 i wzorze sumarycznym $C_{17}H_{26}OH$.

Stwierdzono, że barwna reakcja żelazowa β-sulfokwasów naftowych[16]) jest spowodowana obecnością fenolo-sulfokwasów naftowych, dla których jest ona charakterystyczna.

Żelazowe sole fenolo-sulfokwasów naftowych są rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach z intensywną barwą błękitną lub zieloną. Sole mineralne, rozpuszczalne w wodzie, w postaci stałej lub roztworów wodnych powodują zanik barwy. Również pod wpływem temperatury względnie śladów wody następuje zanik barwy wzgl. jej powracanie.

Niektóre z przemian jakim ulegają sole żelazowe fenolo-sulfokwasów naftowych zdają się wskazywać na udział grupy hydroksylowej w reakcji z $FeCl_3$ oraz na zjawiska tautomerii względnie desmotropii.

SUMMARY.

The sulpho-derivatives of the phenols which occur in crude oil were isolated for the first time from products obtained by the treatment of mineral oils with sulphuric acid. After eliminating the sulpho group from mineral-oil phenol-sulphonic acids, phenols having a molecular weight of about 260 and a formula $C_{17}H_{2}{}_{5}OH$ were obtained.

It was proved that the „ferri colour reaction" of mi-

[15]) zob. 9 str. 23.
[16]) zob. [1]) II.

nera-oil β-sulphonic acids (Petroleum 30, Nr. 19 (1934), is caused by the presence of mineral-oil phenol-sulphonic acids and is characteristic to them.

Ferric salts of mineral-oil phenol-sulphonic acids dissolved in organic solvents give an intensive blue or green colour. Water soluble mineral salts in solid form or in waler solution cause the disappearance of this colour. Under the influence of temperature and respectively of traces of water the disappearance and the reappearance of colour take place.

Some of the changes which ferric salts of mineral-oil phenol-sulphonic acids undergo seem to indicate the participation of hydroxyl group in reaction with $FeCl_3$ and that the phenomena of tautomerism or desmotropism take place.

Studia nad reakcjami celulozoksantogenianu i ich znaczeniem technologicznym[1])

Études sur les réactions de xanthogénate de cellulose et sur leur importance technologique

Stefan POZNAŃSKI

Laboratorium Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu S. A.

Nadeszło 14 października 1938

Praca niniejsza poświęcona jest bliższemu poznaniu mechanizmu działania kąpieli koagulacyjnej na wiskozę przy wytwarzaniu sztucznego włókna. Znaczny postęp w rozwoju przemysłu wiskozowego datuje się od chwili umiejętnego zastosowania siarczanu cynku, jako dodatku do kąpieli koagulacyjnej. Zaczęto wytwarzać jedwab o większej niż dotychczas wytrzymałości i elastyczności; napotkano przy tym jednak trudności, których przezwyciężenie wymagało pewnego doświadczenia. Gdy zawartość np. siarczanu magnezu w kąpieli bywała dość znaczna i można było obierać ją sobie z pewną dowolnością w szerokich granicach (np. 5% lub 10%), to zawartość siarczanu cynku musiała być niska (około 1% lub mniej) i stała w granicach paru dziesiątych procentu. Użycie nieco większej zawartości tego składnika, np. zwiększenie jej do 2%, przy niezmienionych warunkach pozostałych, wywołuje na jedwabiu zjawisko „mlecznych" plam, tj. zmniejszenie połysku na większej lub mniejszej części jego powierzchni, co dawniej obserwowano tylko przy przędzeniu jedwabiu z niedojrzałych wiskoz. Spostrzeżenia te nasunęły różnym badaczom myśl, że jon cynkowy działa na wiskozę swoiście, niezależnie od uwarunkowanych ładunkiem elektrycznym własności koagulacyjnych. Zwiększenie zawartości siarczanu cynku ponad przyjętą normę można zrównoważyć, przynajmniej w pewnych granicach, zwiększeniem zawartości kwasu siarkowego. Nasuwa się wniosek, że jon cynkowy działa hamująco na rozkład ksantogenianu przez kwas. Swoistość tego działania trzeba przypisać jego czysto chemicznemu charakterowi: podstawieniu sodu przez cynk w ksantogenianie i domniemanej odporności na kwas ksantogenianu cynku.

Zagadnienie to badali G. Kita, R. Tomihisa, K. Azami i M. Fujimoto[2]), Th. Lieser[3]), S. Hase[4]), L. Mirlas i W. Karfunkel[5]). Działali oni roztworami siarczanu cynku na wiskozę, albo otrzymywali czysty, włóknisty ksantogenian cynku z bawełny, albo strącali go w postaci proszku z wiskozy, albo wreszcie oznaczali cynk w nici wiskozowej, wyprzędzonej z kąpieli zawierającej cynk, a nie rozłożonej całkowicie przez kwas. Nie jest jednak pewne, czy podstawienie sodu cynkiem w wiskozie przebiega tak samo, jak w ksantogenianie włóknistym lub proszkowatym; poza tym otrzymane preparaty ksantogenianu cynku zawierały zanieczyszczenia; wreszcie kinetyka i statyka procesu działania cynku, jako też wpływ dojrzałości wiskozy i stężenia jonu cynkowego w kąpieli na skład i własności otrzymywanego ksantogenianu cynku, a także kinetyka rozkładu ksantogenianu cynku, pozostały nieznane. Starałem się zbadać te zjawiska w warunkach najbliższych warunkom przędzenia, ujmując je przy tym w miarę możności ilościowo.

Sądziłem początkowo, że preparat ksantogenianu cynku, możliwie najbardziej zbliżony do błonki na powierzchni niteczek (przed jej rozłożeniem przez kwas), można otrzymać przez działanie na niezmienioną wiskozę w postaci możliwie cienkiej warstwy roztworem samego siarczanu cynku. W ten

[1]) Praca referowana na X Międzynarodowym Kongresie Chemii w Rzymie.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **30**, 55B (1927); Chem. Zentr. 1929 II 2127.

[3]) Ann. **464**, 43 (1928); Cellulosechem. **10**, 34 i 156 (1929).

[4]) J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **35**, 218B, 277B, 459B (1932);

[5]) Cellulosechem. **16**, 37, (1935). Iskusstwiennoje wołokno 1935 r., 167.

sposób eliminowało by się działanie innych składników kąpieli koagulacyjnej, z których jeden, siarczan sodu, nie bierze udziału w tworzeniu się ksantogenianu cynku, drugi zaś, kwas siarkowy, wywołuje jego rozkład. Rozpocząłem więc od prób działania na roztartą na szkiełkach wiskozę o różnej dojrzałości stężonymi roztworami $ZnSO_4$ w różnych warunkach. Otrzymane błonki płukano rozcieńczonym alkoholem dla uwolnienia od tiowęglanu, siarczku i wodorotlenku cynku; stosowano również roztwory $ZnSO_4$ z pewną zawartością kwasu octowego, by zapobiec wypadaniu wodorotlenku cynku i rozłożyć odrazu domieszki wiskozy; nie udało się jednak usunąć wymienionych zanieczyszczeń. Stosowanie roztworów rozcieńczonych miało tę jeszcze wadę, że sama koagulacja następowała w tych warunkach bardzo wolno tak, iż otrzymywane produkty nie dawały się płukać. Wywnioskowałem z tego, że nie należało eliminować siarczanu sodu i że należy działać na wiskozę roztworem, zawierającym prócz siarczanu cynku siarczan sodu mniej więcej w takiej ilości, jak w kąpieli koagulacyjnej. Trzeba bowiem założyć, że powstawanie ksantogenianu cynku w trakcie tworzenia się niteczki zachodzi również dopiero po uprzedniej koagulacji ksantogenianu sodu, głównie pod wpływem jonu sodowego. Jednak i w ten sposób otrzymywane preparaty zawierały jeszcze zanieczyszczenia w postaci różnych związków cynku.

Wobec tego trzeba było oddalić się nieco od warunków technicznych. W tym celu należało, działając nasyconym roztworem samego siarczanu sodu (lub chlorku sodu) na wiskozę, otrzymać wpierw błonkę ksantogenianu sodu, zaś dopiero po wypłukaniu z niej ługu, tiowęglanu i innych zawartych w wiskozie domieszek roztworem tej soli, poddawać błonkę działaniu roztworu siarczanu cynku wraz ze znacznym nadmiarem siarczanu sodu, a to by zapobiec rozpuszczaniu się niepodstawionego jeszcze ksantogenianu sodu. Zauważyć tu należy, że oczyszczanie ksantogenianu sodu za pomocą nasyconego roztworu soli nie tylko jest procesem zbliżonym do tego, co się dzieje przy przędzeniu, lecz zarazem jest istotnie celowe.

Badano skład błonek ksantogenianu cynku, przygotowanych powyższą metodą w różnych warunkach dojrzałości wiskozy, stężenia siarczanu cynku w kąpieli, oraz temperatury i czasu działania tej kąpieli. Teoretycznie stosunek wagowy cynku do siarki, odpowiadający wzorowi $(Cel.CSS)_2Zn$, gdzie „Cel" oznacza mniejszą lub większą resztę celulozową, wynosi 0,510. Błonki ksantogenianu cynku płukano wodą (do zaniku reakcji na siarczany), gdyż okazało się, że ksantogenian cynku nie ulega wcale rozpuszczeniu w wodzie, po czym oznaczano w nich siarkę i cynk.

Wilgotne błonki, otrzymywane mniej więcej z 5 g wiskozy, rozpuszczano w 30 ml 4% NaOH; dodawano 3 ml 40% wody utlenionej i odstawiano na 15 — 20', następnie rozcieńczano 100 ml wody, lekko zakwaszano kwasem solnym i gotowano przez kilka minut. Po odsączeniu od celulozy płyn dopełniano wodą do 250 ml. Brano po 100 ml dla oznaczenia siarki i cynku.

Oznaczenie cynku wykonywano miareczkowo żelazocyjankiem potasu w nadmiarze i mianowanym roztworem siarczanu cynku z octanem uranilu jako wskaźnikiem przy kropelkowaniu.

Tablica 1 podaje wyniki, otrzymane przy zastosowaniu kąpieli, zawierającej 1% $ZnSO_4$ i około 20% Na_2SO_4, zobojętnionej paru kroplami ługu na metyloranż.

TABLICA 1.
Stosunek cynku do siarki w ksantogenianie cynku
(cynk oznaczony miareczkowo)

Dojrzałość wiskozy	Kąpiel z 1% Zn SO_4		Siarki na 100 g wisk.	Cynku na 100 g wisk.	Zn : S	Odchylenie od stosunku teoretycznego (0,51)
	Czas działania	Temperatura				
Świeża	30'	45°	1,07	0,57	0,53	+ 4%
„	30'	45°	1,07	0,58	0,54	+ 6%
„	30'	45°	1,09	0,61	0,56	+10%
Świeża	1 h	pokoj.	1,20	0,65	0,54	+ 6%
„	1 „	„	1,29	0,66	0,51	0%
„	1 „	„	1,28	0,63	0,49	— 4%
„	1 „	„	1,17	0,61	0,52	+ 2%
„	1 „	„	1,18	0,60	0,51	0%
„	1 „	„	1,22	0,60	0,49	— 4%
„	1 „	„	1,17	0,65	0,55	+ 8%
Świeża	30'	pokoj.	1,14	0,56	0,49	— 4%
„	30'	„	1,10	0,55	0,50	— 2%
„	30'	„	1,16	0,59	0,51	0%
„	30'	„	1,10	0,58	0,53	+ 4%
„	30'	„	1,07	0,53	0,50	— 2%
„	30'	„	1,13	0,55	0,49	— 4%
„	30'	„	1,04	0,51	0,49	— 4%
„	30'	„	1,06	0,54	0,51	0%
Liczba Hottenrotha= ok. 8	30'	pokoj.	0,75	0,43	0,57	+12%
	30'	„	0,75	0,35	0,47	— 8%
	30'	„	0,75	0,37	0,49	— 4%
	30'	„	0,74	0,39	0,53	+ 4%

Jak widzimy z powyższego, stosunek wagowy cynku do siarki zgrubsza zgadza się z teoretycznym. Cyfry dotyczące siarki stale są nieco niższe, niż zawartości siarki w błonkach ksantogenianu sodu, z których otrzymano ksantogenian cynku, jak to wykazuje porównanie następujących równoległych prób:

	Siarki na 100 g wiskozy w ksant. sodu	Siarki na 100 g wiskozy w ksant. cynku
z wiskozy niedojrzałej	1,18	1,08
„ „ o l. Hottenrotha ok. 8 .	0,87	0,79
„ „ „ „ „ 8 .	0,81	0,75

Ksantogenian ulega więc hydrolizie w kąpieli z siarczanów cynku i sodu. W świetle powyższych cyfr, daje to zmniejszenie siarki

ksantogenowej w ciągu 30′ w temperaturze pokojowej o 7—9% całej ilości.

Błonki z niedojrzałej wiskozy traktowano tą samą kąpielą z siarczanów cynku i sodu w temperaturze pokojowej w ciągu 1, 2, 3, 5, 10 i 30 minut i analizowano. Wyniki były kolejno dla cynku: 0,55; 0,54; 0,53; 0,51; 0,56; 0,54 (dla siarki 1,03—1,08). A więc już w ciągu pierwszej minuty następuje całkowite podstawienie cynkiem i jednoczesne częściowe zhydrolizowanie ksantogenianu. Analogiczny wynik otrzymano dla wiskozy o liczbie Hottenrotha ok. 8. Wynika z tego, że przy przędzeniu z kąpieli, zawierającej 1% $ZnSO_4$, podstawienie sodu cynkiem kończy się w niteczce w ciągu czasu zapewne znacznie krótszego od jednej minuty, tym bardziej, że niteczki jedwabiu są znacznie cieńsze od badanych błonek, i że temperatura wynosi ok. 45°. Usiłując w dalszym ciągu uchwycić stadia przejściowe niecałkowitego podstawienia cynkiem, wprowadzono błonki ksantogenianu sodu z wiskozy dojrzałej (o liczbie Hottenrotha ok. 8) do kąpieli o mniejszej zawartości cynku. Jeszcze po 1—2 godzinach działania roztworów, zawierających 0,1% i 0,2% $ZnSO_4$ (oraz ok. 20% Na_2SO_4) błonek nie dało się płukać, gdyż spęczniały i częściowo się rozpuszczały. Prawie to samo stwierdzono przy 0,3% $ZnSO_4$, jednak w tym wypadku błonki dały się płukać 20%-owym alkoholem. Wyniki były następujące (tablica 2):

TABLICA 2.

Stosunek cynku do siarki w ksantogenianie cynku z wiskozy o liczbie Hottenrotha około 8 (cynk oznaczony miareczkowo). Kąpiel z 0,3% $ZnSO_4$. Temperatura pokojowa.

Czas działania	Na 100 g wiskozy		Zn : S	Odchylenie od stosunku teoretycznego (0,51)
	S	Zn		
1′	0,76	0,26	0,34	—33%
5′	0,76	0,25	0,33	—35%
10′	0,76	0,30	0,39	—24%
15′	0,77	0,29	0,38	—25%
30′	0,78	0,26	0,33	—35%
1 h	0,75	0,30	0,40	—22%
2 h	0,77	0,29	0,38	—25%
3 h	0,77	0,27	0,35	—31%

I tu więc reakcja po upływie 1 minuty zaszła już tak daleko, jak po 3 godzinach, jednak do końca, tj. do całkowitego podstawienia cynkiem, nie dobiega wcale: ustala się widocznie pewien stan równowagi między jonami cynku i sodu w roztworze i w błonce ksantogenianu, charakterystyczny dla danego składu ilościowego roztworu. Wniosek ten sprawdzono na serii doświadczeń z 0,5%-owym roztworem $ZnSO_4$, przy których błonki dawały się już płukać wodą.

Również i w tym wypadku reakcja po 1 minucie doszła już do stanu równowagi, pośredniego między stanami charakteryzującymi roztwory 0,3% i 1%-owy.

TABLICA 3.

Stosunek cynku do siarki w ksantogenianie cynku z wiskozy o liczbie Hottenrotha około 8 (cynk oznaczony miareczkowo). Kąpiel z 0,5% $ZnSO_4$. Temperatura pokojowa.

Czas działania	Na 100 g wiskozy		Zn : S	Odchylenie od stosunku teoretycznego (0,51)
	S	Zn		
1′	0,77	0,33	0,43	—16%
5′	0,78	0,34	0,44	—14%
10′	0,78	0,35	0,45	—12%
15′	0,78	0,36	0,46	—10%
30′	0,76	0,33	0,43	—16%
1 h	0,79	0,34	0,43	—16%

W następnych analizach zaprzestano odważania wiskozy, wprowadzono natomiast oznaczanie celulozy przez wysuszenie jej po odsączeniu (p. wyżej) do stałego ciężaru. Wobec tego, że nasunęły się pewne wątpliwości co do dokładności miareczkowej metody oznaczania cynku, zastosowano metodę wagową. Stwierdzono, że oznaczenie cynku w postaci fosforanu cynkowo-amonowego[6]) jest najdokładniejsze, proste i łatwe do wykonania. Aby osiągnąć jak największą dokładność oznaczenia wagowego, brano do jednej analizy 10—16 błonek, co odpowiada 13—23 g wiskozy.

Całą ilość płynu, pozostałego po oznaczeniu siarki, a mianowicie 80% pierwotnej objętości, zużywano na jedno oznaczenie cynku. 400 ml płynu zadawano 5 ml stężonego kwasu siarkowego, odparowywano do zaniku dymów kwasu siarkowego, rozpuszczano pozostałość w gorącej wodzie, odsączano od substancji zwęglonej, zobojętniano nadmiarem amoniaku, odsączano od niewielkiego osadu wodorotlenku żelaza, znów lekko zakwaszano kwasem siarkowym, ogrzewano na łaźni wodnej, dodawano roztworu 4 g fosforanu dwuamonowego w małej ilości wody i 30 ml 2 n amoniaku.

Oznaczono stosunek cynku do siarki w błonkach, które przebywały 30′ w 1%-owym roztworze siarczanu cynku. Otrzymano następujące wyniki (tablica 4):

TABLICA 4.

Stosunek siarki do celulozy i cynku do siarki w ksantogenianie cynku (cynk oznaczony jako fosforan cynkowo-amonowy).

Wiskoza	S:Cel	γ	Zn:S	Odchylenie od stosunku teor. (0,51)	$\frac{(Zn:S)\ ozn.}{(Zn:S)\ teor.} \cdot 100$
Świeża I a)	0,156	39,4	0,454	—11,0%	89,0%
„ „ b)	0,155	39,1	0,452	—11,4%	88,6%
„ II a)	0,142	36,0	0,443	—13,1%	86,9%
„ „ b)	0,142	35,9	0,439	—13,9%	86,1%
L. H. ok. 8 a)	0,114	28,8	0,387	—24,1%	75,9%
„ b)	0,111	28,0	0,394	—22,7%	77,3%

γ oznacza ilość grup dwutiowęglowych na 100 reszt $C_6H_{10}O_5$; dla tzw. stosunku pseudo-stechiometrycznego, w przybliżeniu odpowiadającego ksantogenianowi sodu w świeżej wiskozie, γ jest równe 50.

[6]) Treadwell, *Analytische Chemie*, t. II, wyd. 11, Lipsk-Wiedeń 1935, str. 117.

Na podkreślenie zasługuje dobra zgodność równoległych wyników. Deficyt cynku w błonkach z wiskozy świeżej wynosi 11—14%, natomiast w błonkach z wiskozy o liczbie Hottenrotha ok. 8 deficyt ten wynosi aż 23—24%.

Stwierdzono, że w żadnym z badanych wypadków, wbrew wskazaniom metody miareczkowej, ilość zawartego w błonkach cynku nie odpowiada ilości siarki, lecz stale jest mniejsza od teoretycznej. Niektóre grupy dwutiowęglowe są więc związane z innymi atomami. Mogą to być tylko niepodstawione atomy sodu.

Sprawdzono doświadczalnie, czy badane produkty są istotnie mieszanymi ksantogenianami cynkowo-sodowymi o różnych stosunkach zawartości obu metali. Suma tych zawartości winna być równoważna siarce, co można wyrazić za pomocą wzoru:

$$\frac{(\text{Zn}:\text{S})\ \text{ozn.}}{(\text{Zn}:\text{S})\ \text{teor.}} \cdot 100 + \frac{(\text{Na}:\text{S})\ \text{ozn.}}{(\text{Na}:\text{S})\ \text{teor.}} \cdot 100 = 100.$$

gdzie przez (Na : S) teor. rozumie się stosunek sodu do siarki w ksantogenianie sodu, czyli stosunek wagowy 0,359. Procent równoważnikowy cynku w mieszanym ksantogenianie oznaczam przez x, sodu—przez y.

Dla sprawdzenia powyższej zależności trzeba było, prócz opisanych już oznaczeń, przeprowadzić oznaczenie sodu w błonkach mieszanego ksantogenianu cynkowo-sodowego. Oznaczenie to wykonywano w błonkach, przygotowanych jednocześnie z analizowanymi na celulozę, siarkę i cynk. Z oznaczonych stosunków sodu do cynku i cynku do siarki obliczano poszukiwany stosunek sodu do siarki. Oczywiście wyniki otrzymane tą drogą przy niewielkich ilościach sodu można uważać tylko za przybliżone tak, że wartości $x + y$ również tylko w przybliżeniu mogą być równe 100.

Oznaczenie stosunku sodu do cynku wykonywano początkowo po spaleniu błonek w tyglu platynowym. Popiół z resztkami węgla zadawano kilku kroplami stężonego kwasu siarkowego, który następnie odpędzano. Ponieważ otrzymywano przeważnie wartości $x + y$ większe od 100, powstała obawa, że nie wypłukiwano z błonek całego siarczanu sodu, gdyż niewielkie jego ilości mogły ulec zaokludowaniu. Wprowadzono więc dodatkowo kontrolę na zawartość jonu SO''_4 w błonkach. W tym celu zamiast spopielania i traktowania kwasem siarkowym zastosowano rozkładanie błonek $2n$ kwasem solnym i usuwanie celulozy, siarczanów jednak w roztworze nie wykryto.

Jeśli analizę wykonywano przez spalenie błonek, to po odpędzeniu kwasu siarkowego rozpuszczano pozostałość w wodzie, zadawano niewielkim nadmiarem amoniaku, po czym, w razie pojawienia się osadu wodorotlenku żelaza, dodawano większą ilość amoniaku, wreszcie 3 g siarczanu amonu. Resztki węgla i wodorotlenek żelaza odsączano, przesącz zakwaszano lekko kwasem octowym i nasycano siarkowodorem. Siarczek cynku zamieniano na fosforan cynkowo-amonowy po rozpuszczeniu osadu w $2n$ H_2SO_4. Do przesączu po siarczku cynku dodawano kilka kropel stężonego kwasu siarkowego, i po usunięciu krzemionki i tlenku żelaza oznaczano sód wagowo, jako siarczan.

Jeśli błonki gotowano (przez 10 minut) w kwasie solnym, to celulozę odsączano i płukano, przesącz zaś rozcieńczano do 500 ml. Z tego płynu brano 100 ml. na oznaczenie możliwych śladów zaokludowanych siarczanów, 400 ml. zaś odparowywano z kwasem siarkowym i oznaczano ilości sodu i cynku opisanym wyżej sposobem.

Stopień hydrolizy ksantogenianu ze świeżej wiskozy na skutek 20-godzinnego działania kąpieli cynkowej, zawierającej 1% $ZnSO_4$, odpowiada $\gamma = 32,6$. Po półgodzinnym dzia-

TABLICA 5.

Stosunek siarki do celulozy oraz cynku i sodu do siarki w ksantogenianie cynkowo-sodowym (cynk oznaczony jako fosforan cynkowo-amonowy, sód jako siarczan sodu).

Wiskoza	Kąpiel cynkowa		S : Cel	γ	Zn : S	Na : Zn	x	y	x + y	Metoda oznaczania sodu
	% $ZnSO_4$	Czas działania					%	%	%	
Świeża	1	20 h	0,126		0,427	0,161				Spalenie
			0,131		0,428	0,161				
			0,129	32,6	0,4275	0,161	83,9	19,3	103,2	
Świeża	1	30′	0,179		0,437	0,193				Spalenie
			0,177		0,430	0,197				
			0,178	45,0	0,4335	0,195	85,0	23,6	10,86	
L. H. = 8	1	30′	0,120		0,359	0,231				Rozpuszczenie
			0,118		0,357	0,251				
			0,119	30,1	0,358	0,241	70,2	24,1	94,3	
Świeża	5	30′	0,170		0,568	0,063				Rozpuszczenie
			0,172		0,539	0,057				
			0,171	43,2	0,5535	0,060	108,6	9,3	117,9	
L. H. = 8	5	30′	0,117		0,493	0,061				Rozpuszczenie
			0,117		0,483	0,061				
			0,117	29,6	0,488	0,061	95,8	8,3	104,1	

łaniu kąpieli natomiast odpowiada $\gamma = 43$—45, tj. tylko 10—14% poniżej stosunku pseudo-stechiometrycznego. Zawartość $ZnSO_4$ w kąpieli, jak widać z tablicy, nie ma wpływu na wartość γ ksantogenianu cynku, otrzymanego po półgodzinnym działaniu kąpieli, zarówno przy ksantogenianie ze świeżej, jak i z dojrzałej wiskozy.

Wartości, znalezione dla sumy $x + y$, odbiegają nie więcej (z jednym wyjątkiem) niż o 3—8,5% od teoretycznych 100%, co należy uznać za zgodność wystarczającą: oznaczone udziały sodu y przewyższają przecież 2—6-krotnie odchylenie od 100%. Zgodność równoległych oznaczeń jest dobra dla obu stosunków (z tym samym co wyżej wyjątkiem).

Jak i w poprzednich próbach, podstawienie sodu cynkiem w ksantogenianie ze świeżej wiskozy po półgodzinnym działaniu 1%-owej kąpieli cynkowej wynosi 85% (poprzednio 86—89%); reszta stanowi niepodstawiony sód. Niezależnie od znacznej hydrolizy, ten sam prawie wynik (84%) stwierdzono po 20-godzinnym działaniu tej samej kąpieli. Natomiast kąpiel o 5% $ZnSO_4$ powoduje w ksantogenianie ze świeżej wiskozy prawie całkowite podstawienie cynkiem. Ściśle nie można tego stwierdzić, gdyż oznaczony udział cynku sam już przewyższa 100%, poza tym zaś znaleziono jeszcze 9,3% niepodstawionego sodu tak, iż suma wynosi 118%. Prócz cynku związanego z grupami dwutiowęglowymi, mamy tu widocznie pewną ilość cynku zaokludowanego, zapewne w postaci wodorotlenku, lub związanego addycyjnie. Nierównomierny skład tych błonek powoduje rozbieżność równoległych oznaczeń dla stosunku wagowego cynku do siarki, czego nie było w innych wypadkach.

Ksantogenian otrzymany z wiskozy o liczbie Hottenrotha ok. 8 dał wyniki jaśniejsze, niż ksantogenian z wiskozy świeżej. Kąpiel z 1% $ZnSO_4$ przy półgodzinnym działaniu spowodowała podstawienie cynkiem tylko w 70% (poprzednio w 76—77%), kąpiel natomiast z 5% $ZnSO_4$ aż w 96%. Metodą miareczkową, dającą wyniki wprawdzie za wysokie, ale porównywalne, stwierdzono, że stopień podstawienia cynkiem w ksantogenianie z wiskozy o liczbie Hottenrotha ok. 8 przy niższych niż 1% zawartościach $ZnSO_4$ w kąpieli jest tym mniejszy, im ta zawartość jest niższa. Obecnie stwierdzono, że przy przejściu od 1% do 5% $ZnSO_4$ stopień podstawienia rośnie w dalszym ciągu, zbliżając się do 100%.

Z powyższego wynika, że dla ksantogenianu o danej dojrzałości istnieje przy podstawieniu cynkiem stan równowagi między kationami w roztworze, a tymiż jonami, związanymi z koloidalnym wielowartościowym anionem ksantogenowym. Ten stan równowagi wyraża równanie:

$$\text{Cel.}\ (\text{CSSNa})_m + \frac{m}{2}\text{Zn}^{\cdot\cdot} \rightleftarrows \text{Cel.}\left((\text{CSS})_2\,\text{Zn}\right)_{\frac{m}{2}} + m\ \text{Na}^{\cdot},$$

w którym „Cel." oznacza resztę całego łańcucha celulozowego. Zależnie od stosunku stężeń obu jonów w roztworze, ustala się równowaga, dająca mieszany ksantogenian o odpowiednim składzie. Niższy stopień podstawienia cynkiem ksantogenianu z wiskozy dojrzałej tłumaczy się istnieniem większych i liczniejszych luk między grupami dwutiowęglowymi, uniemożliwiających ich wzajemne, wewnątrz cząsteczkowe—czy międzycząsteczkowe powiązanie dwuwartościowymi atomami cynku.

Przebiegu rozkładu ksantogenianu cynku w warunkach, jak się zdawało, bliskich warunkom technicznym, a mianowicie przez działanie roztworem 10% kwasu siarkowego i 20% siarczanu sodu, ze względu na wielką szybkość nie podobna było śledzić. Wobec tego zastosowano kwas rozcieńczony, a mianowicie 0,1 n najpierw bez jakichkolwiek dodatków. Stwierdzono, że istotnie rozkład ksantogenianu sodu następuje znacznie szybciej, niż rozkład ksantogenianu cynkowo-sodowego (otrzymanego z roztworu, zawierającego 1% $ZnSO_4$). Następująca tablica zawiera wyniki równoległych doświadczeń dla obu ksantogenianów. W tych i wszystkich następnych doświadczeniach przerywano działanie kwasu po odpowiednim czasie przez szybkie przerzucanie błonek do dużej objętości wody i niezwłoczne płukanie.

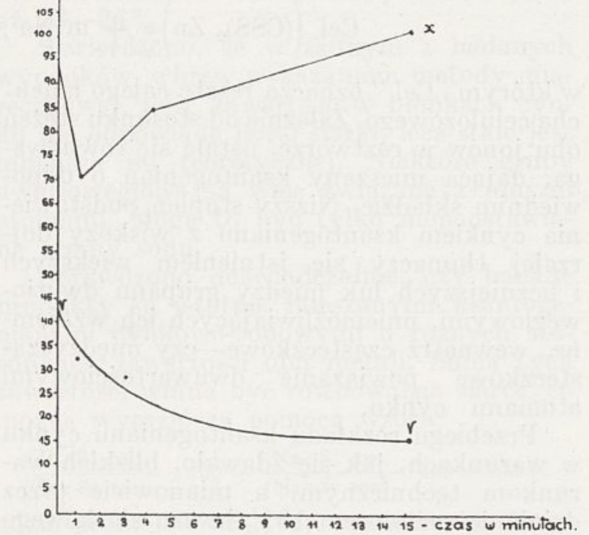
TABLICA 6.

Rozkład ksantogenianów cynku i sodu w 0,1 n HCl.

Dojrzałość wiskozy	Czas działania kwasu	Siarki na 100 g wiskozy	
		w ksant. Zn	w ksant. Na
L. Hottenrotha ok. 8	0	0,75	0,81
„ „ „ 8	15″	0,51	0,12
„ „ „ 8	30″	0,30	0,03
Świeża	0	1,08	1,18
„	15″	0,64	0,34
„	30″	0,57	0,15

Ponieważ tempo rozkładu ksantogenianu cynku przez 0,1 n kwasy było jeszcze zbyt szybkie (w ciągu 30″ już mniej więcej połowa była rozłożona), zwolniono je przez dodanie do 0,1 n kwasu siarkowego siarczanu sodu (0,43% H_2SO_4 i ok. 20% Na_2SO_4). Zwolnienie rozkładu spowodowane tu zostało zmniejszeniem stężenia wolnych jonów wodorowych. Zbadano w 20° przebieg rozkładu ksantogenianu cynkowego, otrzymanego z wiskozy świeżej. W tej serii analiz oznaczono cynk wagowo jako siarczek; metoda ta daje

mniej dokładne wyniki, niż oznaczenie jako fosforan cynkowo-amonowy. Do analiz przygotowano 30 par błonek, wszystkie z tej samej wiskozy. Jak wykazuje rycina 1, w pierw-



Rozkład ksantogenianu cynku ze świeżej wiskozy w roztworze 0,43% (n/10) H_2SO_4 i 20% Na_2SO_4 (cynk oznaczony jako ZnS).

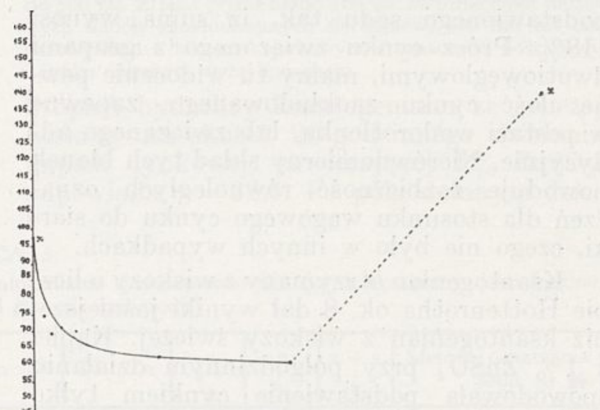
Rycina 1.

szych stadiach rozkładu udział cynku spada, później jednak rośnie znowu. Przebieg spadku γ jest zupełnie prawidłowy. Początkowa wartość jest dość bliska stosunkowi pseudostechiometrycznemu.

W następnych doświadczeniach zastosowano fosforanową metodę oznaczania cynku. Przygotowano odrazu aż 60 par błonek ze świeżej wiskozy na zwykłej (1% $ZnSO_4$) kąpieli cynkowej. Pozostawiono je w tej kąpieli na 24 godziny. Na rycinie 2 przedstawiono przebieg spadku γ, mający zupełnie prawidłowy charakter, oraz przebieg zmian udziału cynku x. Błonki nie rozkładane kwasem wykazały znaczny stopień hydrolizy ($\gamma = 33$) odpowiadający czasowi działania kąpieli cynkowej. W tym doświadczeniu stwierdzono, że x było równe aż 96,5%. Tak wysoką wartość należy zapewne przypisać wodorotlenkowi cynku, powstałemu na skutek hydrolizy. Przy rozkładzie udział cynku spada stopniowo do 60—70%. Najbardziej rozłożone błonki wykazują nadmiar cynku. Trzeba 40%-owy nadmiar uznać za realny, gdyż błąd doświadczenia nie może być tak znaczny. Stwierdza się więc, że pewne ilości cynku zostają zatrzymane przez celulozę nie za pośrednictwem grup dwutiowęglowych, a w jakiś inny, bliżej niezdefiniowany sposób. Deficyt zaś cynku w trakcie rozkładu można wytłumaczyć tylko tym, że w kąpieli zawierającej siarczan sodu cynk w jeszcze niezhydrolizowanym ksantogenianie zostaje częściowo podstawiony sodem. Widzimy więc, że odporność na kwas nie jest zależna od tego, z jakim kationem związana jest dana grupa dwutiowęglowa. Różnica w odporności ksantogenianu sodu i ksantogenianu cynkowo-sodowego wypływać musi z jakichś warunków wyznaczonych przez budowę cząsteczek branych jako całość.

W produkcie, otrzymanym przez działanie na ksantogenian sodu ze świeżej wiskozy najpierw zwykłą kąpielą cynkową w ciągu 30′, następnie zaś, po przepłukaniu wodą, roztworem 0,43% (0,1 n) H_2SO_4 i ok. 20% Na_2SO_4 w ciągu 3′, oznaczono również sód. W podobnych warunkach lecz po 24-godzinnym działaniu kąpieli cynkowej, znaleziono poprzednio: $\gamma = 23{,}2$; $x = 70{,}6\%$ (p. rycina 2). Obecne wyniki były zbliżone (tablica 7).

Istotnie więc przy jednoczesnym działaniu jonów wodorowego i sodowego na ksantogenian cynkowo-sodowy następuje obok rozkładu częściowe podstawienie cynku sodem.



Rozkład ksantogenianu cynku w roztworze 0,43% (n/10) H_2SO_4 ; 20% Na_2SO_4 (cynk oznaczony jako $ZnNH_4PO_4$).

Rycina 2.

TABLICA 7

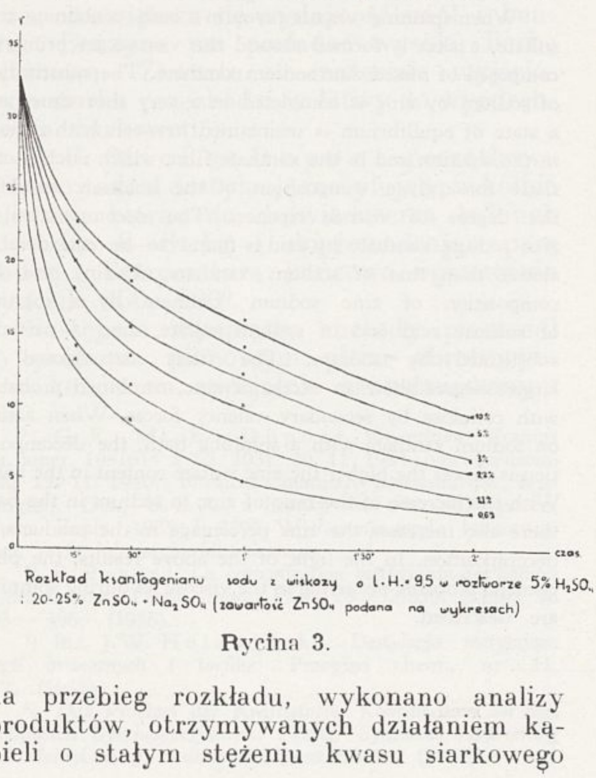
S : Cel	γ	Zn:S	Na:Zn	x%	y%	(x+y)%
0,118; 0,112 0,115	29,0	0,388; 0,377 0,383	0,288; 0,279 0,284	75,1	30,3	105,4

TABLICA 8.

Rozkład ksantogenianu sodu z wiskozy o l. Hottenrotha ok. 9,5 w roztworze 5% H_2SO_4 i 20—25% $ZnSO_4$ + Na_2SO_4 (cynk oznaczony jako fosforan cynkowo-amonowy).

% $ZnSO_4$	Czas działania	γ		x %		
0,6	15″	13,3	śr. 13,3	59	śr. 59	50—59
0,6	30″	9,1	,, 9,1	55	,, 55	
0,6	1′	5,5; 3,9	,, 4,7	48; 52	,, 50	
0,6	2′	2,6	,, 2,6	57	,, 57	
1,1	15″	13,5; 13,6; 15,4	,, 14,2	63; 68; 66	,, 66	64—71
1,1	30″	10,8; 10,7; 12,6	,, 11,4	67; 73; 68	,, 69	
1,1	1′	7,8; 7,8	,, 7,8	74; 54	,, 64	
1,1	2′	3,3	,, 3,3	71	,, 71	
2,2	15″	16,4; 20,3; 18,1	,, 18,3	70; 60; 71	,, 67	67—76
2,2	30″	13,9; 13,1; 13,3	,, 13,4	90; 65; 73	,, 76	
2,2	1′	11,5; 10,1; 8,7	,, 10,1	71; 83; 75	,, 76	
2,2	2′	5,5; 5,4	,, 5,5	67; 78	,, 73	
3	15″	20,3; 20,0	,, 20,2	72; 68	,, 70	43 (?)—70
3	30″	15,8; 15,2	,, 15,5	66; 67	,, 67	
3	1′	12,7; 12,4	,, 12,6	51; 56	,, 54	
3	2′	6,7; 5,6	,, 6,2	46; 39	,, 43	
5	15″	21,7; 21,3	,, 21,5	82; 85	,, 84	71—94
5	30″	19,1; 18,6	,, 18,9	89; 82	,, 86	
5	1′	14,6; 14,0	,, 14,3	70; 72	,, 71	
5	2′	8,3; 8,1	,, 8,2	88; 101 (?)	,, 94	
10	15″	23,2; 23,1	,, 23,1	86; 80	,, 83	83—94
10	30″	20,4; 18,7	,, 19,6	102 (?)87	,, 94	
10	1′	15,5; 16,4	,, 16,0	92; 88	,, 90	
10	2′	9,9; 9,1	,, 9,5	86; 89	,, 88	

Widzimy, że w rzeczywistości nie podobna przeprowadzić granicy między podstawieniem jonu cynkowego a rozkładem ksantogenianu. Kinetykę można więc badać tylko dla obu procesów, jako całości. Dla wyjaśnienia wpływu stosunku stężeń jonów Zn¨ i Na˙



Rozkład ksantogenianu sodu z wiskozy o l. H. · 9,5 w roztworze 5% H_2SO_4 : 20-25% $ZnSO_4$ · Na_2SO_4 (zawartość $ZnSO_4$ podana na wykresach)

Rycina 3.

na przebieg rozkładu, wykonano analizy produktów, otrzymywanych działaniem kąpieli o stałym stężeniu kwasu siarkowego i o różnej zawartości obu siarczanów na ksantogenian sodu z dojrzałej wiskozy. Temperatura wszystkich kąpieli była 20⁰. Otrzymano wyniki następujące (tablica 8):

Należy stwierdzić zupełną prawidłowość zarówno spadku γ w miarę działania tej samej kąpieli, jak i wzrostu γ w miarę zwiększania zawartości $ZnSO_4$ w różnych kąpielach dla tego samego czasu (rycina 3). Hamujące działanie jonu cynkowego na rozkład ksantogenianu jest więc tym silniejsze, im większe jest jego stężenie w kąpieli. Co się tyczy udziału cynku w produktach rozkładu z poszczególnych kąpieli, to istotnie rośnie on ze wzrostem zawartości $ZnSO_4$ w kąpieli, prawidłowość ta jednak ma raczej ogólny tylko charakter, zdarzają się bowiem pewne niewyjaśnione odskoki od tych wartości.

Wpływ stosunku jonów Zn¨ i Na˙ w kąpieli na udział cynku w produktach rozkładu zbadano również dokładniej w węższych granicach, trzymając się przy tym bliżej warunków technicznych. Działano mianowicie na błonki ksantogenianu sodu z wiskozy dojrzałej równolegle dwiema kąpielami, różniącymi się tylko zawartością siarczanu sodu, przy tej samej zawartości innych składników i w tych samych warunkach. Do każdego doświadczenia brano 6 par błonek. Wyniki podaje tablica 9, str. 470.

W powyższych granicach zawartość Na_2SO_4 nie ma widocznego wpływu na war-

TABLICA 9.

Rozkład ksantogenianu sodu z wiskozy o I. Hott. ok. 9,5 w roztworze 10% H_2SO_4, 1% $ZnSO_4$ i 20—25% Na_2SO_4 o temperaturze 20°; cynk oznaczony jako fosforan cynkowo-amonowy.

Czas działania	20% Na_2SO_4		25% Na_2SO_4	
	γ	x%	γ	x%
10″	8,4	49	9,0	38
10″	8,6	47	8,5	40
15″	7,8	53	8,1	45
15″	8,9	48	9,0	44
20″	5,8	49	5,3	44
20″	5,5	58	6,4	48

tości γ. Natomiast x ma stale wartość wyższą przy 20% Na_2SO_4, niż przy 25%, na skutek tego, że w pierwszym wypadku stosunek cynku do sodu ma wartość o 20% wyższą, niż w drugim.

W świetle powyższych wyników zjawiska zachodzące w skoagulowanej błonce, powstającej na powierzchni strumyczka wiskozy podczas przędzenia, można wyobrazić sobie, jak następuje. Sód ulega natychmiast podstawieniu cynkiem w stopniu tym większym, im większy jest stosunek stężeń cynku do sodu w kąpieli koagulacyjnej. Jednocześnie zaczyna się rozkład ksantogenianu cynkowo-sodowego przez jony H', tym wolniejszy im większa jest wartość liczbowa powyższego stosunku. Podczas tego rozkładu stopień podstawienia pozostaje mniej więcej bez zmiany. Pod koniec rozkładu pozostają jednak pewne ilości cynku, związane bezpośrednio z celulozą, być może wartościowościami dodatkowymi (jako wodorotlenek cynku).

Jednocześnie z rozkładem błonki od zewnątrz następuje narastanie jej do wnętrza strumyczka na skutek postępującej koagulacji ksantogenianu. Podstawienie cynkiem we wszystkich warstwach następuje przed rozkładem pod działaniem kwasu. Przy przeniknięciu bowiem pierwszych jonów wodorowych do wiskozy ulegają one zobojętnieniu jonami wodorotlenowymi i zużyciu na rozkład domieszek; dalsze jony wodorowe mogą dotrzeć częściowo jeszcze do ciekłej wiskozy, w większym jednak stopniu dopiero po skoagulowaniu ksantogenianu i po podstawieniu go cynkiem. Proces kończy się wtedy, gdy kwas dojdzie do samego środka niteczki.

Streszczenie.

Przy przędzeniu jedwabiu wiskozowego z kąpieli zawierającej siarczan cynku dokoła strumyka wiskozy tworzy się skórka, składająca się początkowo z ksantogenianu cynkowo-sodowego. Podstawienie sodu cynkiem kończy się w ciągu bardzo krótkiego czasu; powstaje stan równowagi pomiędzy obu kationami w roztworze i w błonce ksantogenianu, charakterystyczny dla danego składu roztworu i dla danego stopnia dojrzałości wiskozy. Stwierdzono, że rozkład ksantogenianiu cynkowo-sodowego przez kwas jest znacznie wolniejszy, niż rozkład ksantogenianu sodu. Podczas rozkładu ksantogenianu cynkowo-sodowego przez roztwór kwasu siarkowego i siarczanu sodu cynk ulega częściowo podstawieniu sodem. Najbardziej rozłożone błonki wykazują nadmiar cynku, zapewne addycyjnie związany z celulozą. Stwierdzono, że przy działaniu kąpieli koagulacyjnej na ksantogenian sodu rozkład następuje tym wolniej, im większa jest zawartość siarczanu cynku w kąpieli. Ze wzrostem stosunku cynku do sodu w kąpieli rośnie również procent cynku w produktach rozkładu. W świetle powyższych wyników przedstawiony jest obraz zjawisk, zachodzących w strumyku wiskozy podczas przędzenia.

Dyrekcji Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu, w osobach pp. Prezesa inż. Feliksa Wiślickiego i Dyrektora inż. Michała Hertza, wyrażam serdeczne podziękowanie za umożliwienie mi wykonania niniejszej pracy.

SUMMARY.

When spinning viscose rayon in a bath containing zinc sulfate, a skin is formed around the viscose jet primarily composed of mixed zinc sodium xanthate. The substitution of sodium by zinc is completed in a very short time, and a state of equilibrium is maintained between both cations in the solution and in the xanthate film, which is characteristic for a given composition of the solution and for the degree of viscose ripeness. The decomposition of zinc sodium xanthate by acid is found to be considerably slower than that of sodium xanthate. During the decomposition of zinc sodium xanthate by a solution of sulfuric acid and of sodium sulfate, zinc is partially substituted by sodium. The films decomposed in largest degree show an excess of zinc, combined probably with cellulose by secondary valency forces. When acting on sodium xanthate with a spinning bath, the decomposition is slower the higher the zinc sulfate content in the bath. With the increase of the ratio of zinc to sodium in the bath there also increases the zinc percentage in the products of decomposition. In the light of the above results, the phenomena probably occurring in the viscose jet during spinning are described.

Z badań nad zastosowaniem t. zw. „destylacji metylującej" do torfu i węgla brunatnego pochodzenia krajowego

Recherches sur l'application de la distillation dite méthylante aux lignites et tourbes de Pologne.

Inż. Eugeniusz RAMOTOWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy

Nadeszło 19 września 1938

Komunikat 105

Związki aromatyczne, będące surowcami wyjściowymi do wyrobu materiałów wybuchowych, barwników, środków leczniczych oraz benzyn o wysokiej liczbie oktanowej, —produkowane są obecnie w Polsce w koksowniach i gazowniach.

Są to związki bardzo cenne, szczególnie w czasach obecnych, kiedy jesteśmy świadkami wyczerpywania się naszych zasobów ropy naftowej, gdyż mogą częściowo ją zastąpić.

Zrozumiałe więc było zainteresowanie, z jakim się spotkały artykuły i patenty ogłoszone przez G. F. Michot-Dupont[1]) P. Pascala[2]), inż. J. W. Holewińskiego[3]) i wzmianki ogłoszone w prasie fachowej[4]), dotyczące opracowanej przez Michot-Dupont metody „metylacji", polegającej na destylowaniu węgla brunatnego, bądź torfu, z dodatkiem sody, octanu wapnia i opiłek żelaznych lub żeliwnych jako katalizatora.

W myśl metody metylacji, fenole mają ulec zamianie na węglowodory aromatyczne, przez co zwiększa się wydajność smół i benzyn. Benzyna ma posiadać wysoką liczbę oktanową. Zawarta w materiale wyjściowym siarka przechodzi w łatwy do wyodrębnienia siarkowodór.

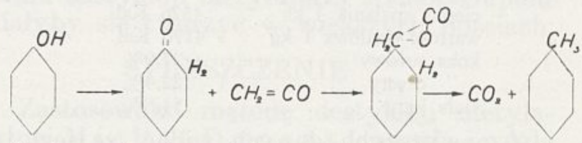
G. F. Michot-Dupont początkowo przeprowadzał destylację metylującą w kolbie żeliwnej, biorąc do doświadczenia ładunek o wadze 2—8 kg i doprowadzając parę wodną. Temperatura końcowa ogrzewania wynosiła 450—500°.

Następnie wynalazca metody przeszedł do prób na pionowym piecu obrotowym i w końcu na specjalnie skonstruowanym piecu o działaniu ciągłym[3]), zaopatrzonym w łańcuchowy transporter materiału, umożliwiający szybkie usuwanie zgazowanych produktów.

Jeżeli chodzi o teoretyczne wyjaśnienie procesu metylacji, to J. W. Holewiński[3]) podaje, że „rozgrzanie do czerwoności octanów" w obecności pary wodnej powoduje wytworzenie się ketenu,

$$2CH_3COOH \rightarrow H_2CO_3 + CH_2{=}CO\ CH^6 + CH_4$$

przy pomocy którego odbywać się ma metylacja grup fenolowych według poniższego schematu:



fenol hemichinon keten beta-lakton toluen

J. W. Holewiński podaje, że dla hiszpańskiego węgla brunatnego, który poddany destylacji dał:

wody	—	31%
olejów	—	4,45% (fenoli 30%)
koksu	—	45%,

przy zastosowaniu destylacji metylującej otrzymano olejów 10%, z których wyodrębniono, licząc na tonę węgla brunatnego:

benzyn lekkich bez fenoli wrz. 90°—200°	50,5 litrów
" ciężkich " " " 200°—225°	9,0 "
oleju gazowego lekkiego wrz. 225°—250°	7,5 "
" " ciężkiego i opałowego	30,0 kg.

Frakcje powyższe wykazały następującą zawartość fenoli i węglowodorów aromatycznych:

Frakcja wrząca w gran.	fenoli %	węgl. aromat. %
90—180°	0	88
180—225°	11	34
225—250°	15	27

Wyżej wymienione badania nad destylacją metylującą węgli brunatnych i torfów zachęciły Instytut Węglowy w Pradze do praktycznego zbadania metody metylującej Michot-Dupont.

Z ogłoszonego sprawozdania[5]) tego Instytutu wynika, że destylacja metylująca węgli

[1]) G. F. Michot-Dupont. Vincennes, Francja pat. amer. 1981614 z 7.2. 1931. 20. 11. 1934. pierwszeństwo belg. 15. 11. 1930. Physical Chemistry Research Cy., Wilmington, Del., U. S. A., z licencji Michot-Dupont, Chem. Zentr. 1935 I 2292. *Wytlewanie węgla brunatnego, torfu lub węgla bitumicznego.*

[2]) P. Pascal. *La carbonisation méthylante des lignites et des tourbes.* Techn. mod., Paris **28** 833/839; (1936), **28** 393 — 396, (1936).

[3]) Inż. J.W. Holewiński. *Destylacja metylująca węgli brunatnych i torfów.* Przegląd chem., nr. **11**, 387, (1937).

[4]) *Das Problem der Kraftsstoffe. Koordination der drei wichtigsten Syntheseverfahren: Fischer Synthese, Hydrierung und Methylierung.* Brennstoff-Chem. **18** 347 (1937).

[5]) Mitteil. Kohlenforschungsinstitut. Praga **II** (1935) Gas- u. Wasserfach **80**. 28 (1937).

brunatnych według systemu Michot-Dupont, polegająca na dodaniu do materiału półkoksowanego octanu wapnia sody i tlenku żelazowego,—nie prowadzi do powiększenia ilości smoły, czy olejów. Wydajność fenoli tylko nieznacznie się obniża, przy czym jednocześnie zmniejsza się wydajność smoły i olejów. Należy więc wykluczyć możność metylowania składników smoły przy pomocy wyżej podanych odczynników.

Również próby zastosowania metody metylującej Michot-Dupont do włoskich węgli brunatnych, podjęte przez C. Padovani i D. Paganini[6]), zakończyły się negatywnie.

Dział węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, chcąc sprawdzić możliwość zastosowania metody metylacji Michot-Dupont do naszych torfów i węgli brunatnych, przeprowadził badania przy zastosowaniu materiałów krajowych. Do tego celu użyto torfu z majątku Lubiec koło Łask (pod Łodzią), który poddany analizie wykazał zawartość:

woda ogólna	17,3%
popiół	5,5%
ciepło spalania 1 kg . . .	4526 Kal.
wartość opałowa 1 kg . .	4176 Kal.
koks surowy	27,9%
" czysty	22,4%
ciała lotne	54,8%

Z powyższych danych widać, że jest to torf w dobrym gatunku.

Natomiast wzięty do badań węgiel brunatny dostarczony został przez Lwowskie Towarzystwo Kopalń Węgla, pochodził z pod Lwowa, posiadał wyraźną strukturę drzewiastą i był dość niskiego gatunku, co stwierdzają poniższe dane analityczne:

woda ogólna	15,2%
popiół	9,0%
ciepło spalania 1 kg . .	5338 Kal.
wartość opałowa 1 kg .	4924 "
koks surowy	36,1%
koks czysty	27,1%
ciała lotne	4,7%

Destylację metylującą przeprowadzano w żelaznym kotle ogrzewanym gazem, biorąc do każdej próby 20 kg torfu lub węgla brunatnego. Smołę i wodę odbierano w dwóch szeregowo połączonych odbieralnikach, po których następowała chłodnica zwrotna, zbiornik osadowy i wieża wypełniona węglem aktywnym, służąca do chłonięcia par unoszonych z gazem benzyn. Gazy, opuszczające wieżę absorpcyjną, odprowadzano przewodem poza budynek.

Zarówno dla torfu, jak i węgla brunatnego wykonano najprzód destylację bez odczynników, później z dodatkiem 5% sody, 2,5% bezwodnego octanu wapnia i 3,5% opiłek żelaza lanego, bądź miękkiego. Destylacje prowadzono bez pary oraz z parą wodną, przy czym zauważono, że nie wpływa ona w sposób widoczny na jakość i ilość otrzymanych smół i benzyn.

Przy dodawaniu sody zawsze sprawdzano, czy jest ona w nadmiarze i dostatecznie alkalizuje destylowany materiał.

Kocioł starano się ogrzewać w sposób równomierny i przy każdym ładunku osiągnąć temperaturę końcową 500°.

Tablica 1 podaje wyniki destylacji torfu z odczynnikami i bez, przy czym każdorazowo destylowano 20 kg torfu.

Tablica 1.

Rodzaj destylacji	Otrzymano w % wagowych				
	wody	smoły i paraf.	benzyny z węgla aktywnego	półkoksu	produktów gazowych
Destylacja zwykła	24,5	8,1	0,7	50,0	16,7
Destylacja metylująca	24,8	7,4	0,6	53,5	13,7

Jak widzimy—wyniki destylacji torfu z odczynnikami (metylacja) niewiele różnią się od uzyskanych przy destylacji zwykłej.

O wpływie metylacji na zawartość fenoli w smole torfowej możemy wnioskować z tablicy 2.

Tablica 2.

Rodzaj destylacji	Olej wrzący 170—230° fenoli %	Olej wrzący 230—300° fenoli %
Destylacja zwykła . . .	54	40
Destylacja metylująca .	45	30

Otrzymane z destylacji zwykłej oraz metylującej benzyny i oleje poddano rafinacji przy pomocy rozcieńczonego NaOH, stężonego H_2SO_4 i sody, przy czym stwierdzono, że produkty z destylacji syst. Michot-Dupont oczyszczają się od zanieczyszczeń (głównie siarkowych) bardzo trudno i na ich rektyfikację zużywa się znaczne ilości wymienionych odczynników.

Wyniki z destylacji węgla brunatnego bez odczynników i z odczynnikami podane są w tablicy 3.

Tablica 3.

Rodzaj destylacji	Otrzymano w % wagowych				
	wody	smoły + parafiny	benzyny z węgla aktywnego	półkoksu	produktów gazowych
Destylacja zwykła	20,7	6,1	0,7	53,4	19,1
Destylacja metylująca	21,1	5,0	0,6	53,6	19,7

---

[6]) C. Padovani i D. Paganini. Energia term. 5. 268—273. (1937). Chem. Zentr. 1938 I 2659.

Otrzymane smoły (smoła, parafina+benzyna z węgla aktywnego) rozdestylowano następnie na frakcje podane w tablicy 4.

Tablica 4.

Frakcja	Destylacja zwykła — % wag.	Destylacja metylująca % wag.
Benzyn wrzący do 170°	21,0	23,2
Olej wrzący 170—230°	14,2	12,3
„ „ 230—300°	17,8	20,6
„ „ 300—340°	20,5	16,7
Pak, pozostałość wrząca ponad 340° .	26,5	27,2

Zawartość fenoli we frakcjach otrzymanych z destylacji węgla brunatnego przedstawiała się następująco: (tablica 5).

Tablica 5.

Rodzaj destylacji	Frakcja wrząca 170—230° fenoli %	Frakcja wrząca 230—300° fenoli %
Destylacja zwykła . . .	22	20
Destylacja metylująca .	20	16

Porównując wyniki otrzymane z destylacji zwykłej i metylacyjnej syst. Michot-Dupont, przeprowadzonych na krajowym torfie i węglu brunatnym—należy stwierdzić, że metylacja: 1) nie wpłynęła na zwiększenie ilości benzyn i smół; 2) zmniejszyła ilość otrzymywanych fenoli (fenole, krezole, ksylenole), zawartych głównie we frakcjach olejowych 170—230° i 230—300°; 3) wpłynęła ujemnie na czystość otrzymywanych benzyn i olejów, gdyż zawierają one większą ilość związków siarki organicznej i rafinacja ich jest utrudniona.

Ponieważ w wyżej opisanych doświadczeniach nad destylacją metylującą torfu i węgla brunatnego pochodzenia krajowego największe zmniejszenie się ilości fenoli nie przekraczało 25%, przeprowadzono szereg dodatkowych badań w celu stwierdzenia, czy można przez zastosowanie destylacji metylującej systemem Michot-Dupont całkowicie zamienić fenole w węglowodory aromatyczne.

Ze względu na ewentualną możliwość ulatniania się z aparatu destylacyjnego czynników sprzyjających metylacji (octany, keten), badania prowadzono w trzylitrowym autoklawie obrotowym, ogrzewanym przy pomocy prądu elektrycznego.

Do pierwszych doświadczeń użyto starachowicką smołę półkoksową o zawartości 29% fenoli, do której dodano sody, aż do uzyskania odczynu zasadowego i w nadmiarze reaktywów metylujących (bezwodny octan wapnia, wiórki żeliwne).

Po ogrzaniu do 500° (ciśnienie końcowe 50 atmosfer) autoklaw otwarto i w smole znaleziono jeszcze 27% fenoli.

Następnie przeprowadzono w tymże samym autoklawie ogrzewanie 600 g torfu zmieszanego z reaktywami metylującymi w nadmiarze, uzyskując zmniejszenie ilości fenoli nie przekraczające 18%.

Wykonano też destylację 70% roztworu fenoli zmieszanego z piaskiem przy dodaniu w nadmiarze odczynników, przy czym ilość fenoli zmniejszyła się zaledwie o 12%.

W produktach metylacji torfów, węgli brunatnych, smół pierwotnych i czystych fenoli nie zauważono powstawania większych ilości benzenu, toluenu, bądź ksylenów. Otrzymane benzyny poddawano destylacji, przy czym krzywe zależności wydestylowanych cm^3 od temperatury wzrastały równomiernie, nie wykazując załamań wskazujących na obecność większych ilości toluenu, bądź ksylenów, które to produkty według J. W. Holewińskiego[3]) przy stosowaniu destylacji metylującej Michot-Dupont miałyby się tworzyć w większych ilościach.

STRESZCZENIE

Zastosowano metodę destylacji metylacyjnej Michot-Dupont do torfu i węgla brunatnego pochodzenia krajowego.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że powyższa metoda, pomimo stosowania dość kosztownych odczynników (bezwodny octan wapnia, soda, wiórki żelazne lub żeliwne), w stosunku do badanych węgli nie dała zwiększenia ilości smół i benzyn.

Natomiast produkty otrzymane metodą Michot-Dupont są bardziej zanieczyszczone związkami siarki, niż otrzymane na drodze zwykłego półkoksowania.

SUMMARY.

A Contribution to the Methylation Distillation Applied to Polish Peat and Brown Coal.

The Michot—Dupont method of methylation distillation has been applied to Polish peat and brown coal. It has been stated that this method has no influence on increasing the yield of neither tar nor motor spirit in spite of the use of reagents rather expensive in comparison with the value of row materials. They are anhydrous calcium acetate, sodium carbonate and iron shavings.

The products obtained by means of this method contained, however, more sulphur compounds impurities than the products obtained by usual method of carbonization at low temperature.

Chemical Research Institute, Fuel Department, Warsaw.

Wpływ prądów wysokiej częstotliwości na szybkość korozji żelaza i stali

L'influence des courants de haute fréquence sur la vitesse de corrosion du fer et de l'acier.

MIECZYSŁAW RYCZKE

Zakład Chemii Fizycznej U. J. P.

Nadeszło 29 września 1938

Z pośród wielu czynników powodujących proces korozji metali, wpływ prądu elektrycznego zmiennego, szczególnie o wysokiej częstotliwości, stanowi niezwykle ciekawe zagadnienie, zarówno z punktu widzenia teoretycznego jak i dla swego znaczenia praktycznego.

Badania nad wpływem prądu zmiennego na metale zapoczątkowane zostały w roku 1841. Doprowadziły one do stwierdzenia[1]) że prąd zmienny, przepływający przez obwód prądu stałego w czasie eklektrolizy, działa na procesy elektrolityczne w sposób przyśpieszający. Wynik ten potwierdzony następnie przez szereg badaczy Ruera[2]), Haydena[3]), Mc. Colluma i Alborna[4]) i in. ilościowo ujęty został dopiero w roku 1921 przez Allmanda i Barkliego[5]), którzy stwierdzili, że przyśpieszający wpływ prądu zmiennego jest odwrotnie proporcjonalny do jego częstotliwości. Badania ich dotyczyły zakresu 6—380 cykli. Jednakże badania wykonane w latach późniejszych przez Glasstone'a i Raynoldsa[6]) jak również Śmiałowskiego[7]), nie potwierdziły wyniku otrzymanego przez Allmanda i Barkliego. Badacze ci ustalili mianowicie, że w granicach 0,1—2.10[8] kc, przyśpieszający wpływ prądu zmiennego nie zależy od częstotliwości, natomiast pozostaje w ścisłej zależności od gęstości prądu, przy czym począwszy od pewnej oznaczonej gęstości prądu zmiennego, prąd elektrolityczny wzrasta liniowo ze wzrostem gęstości prądu. Glasstone i Raynolds wyrazili przy tym pogląd, że wpływ ten polega na powiększaniu szybkości dyfuzji wywołanej drganiem dipoli, będącej wynikiem działania pola elektrycznego prądu zmiennego wysokiej częstotliwości.

W ostatnich latach niemiecki badacz E. Maass[8]) wykonał badania, z których wynikało, że prądy wysokiej częstotliwości przepływające przez przewody metalowe, łączące antenę radiową z uziemieniem, powodują wzrost ich korozji. W związku z tym autor wyraził przypuszczenie, że rdza, która tworzy się na przewodach metalowych podobnie jak prostownik działa detekcyjnie na przepływający prąd zmienny, w wyniku czego powstaje prąd stały, który jest właściwym czynnikiem przyśpieszającym proces korozji.

Jak z przytoczonych wyżej prac wynika, kwestia wpływu prądu zmiennego nie została dotąd, ani dokładnie zbadana, ani też dostatecznie wytłumaczona. Z punktu widzenia teorii elektrochemicznej Faradaya, wpływ prądu zmiennego na procesy elektrolityczne jest zjawiskiem zupełnie niezrozumiałym. Ze względu na szybki rozwój techniki prądu wysokiej częstotliwości (radiotechniki), oraz biorąc pod uwagę ważne znaczenie korozji metali w szczególności żelaza, zależność tych dwóch czynników przedstawia zagadnienie o poważnej doniosłości.

Zbadanie tego zagadnienia jest celem niniejszej pracy.

Metoda pracy.

Do oznaczania szybkości korozji badanego metalu, zastosowano metodę absorpcyjną, która opiera się na założeniu, że proces korozji metali w powietrzu wiąże się ściśle z pochłanianiem tlenu, a więc ze zmianą jego ilości w zamkniętej przestrzeni. Jeśli proces korozji badanego metalu odbywa się w stałej objętości w tlenie, względnie w atmosferze o znanej zawartości tlenu, to ubytek tlenu w jednostce czasu może stanowić miarę szybkości korozji. Ubytek ten daje się oznaczyć manometrycznie z różnicy ciśnień, powstałych w zamkniętym naczyniu absorpcyjnym, które połączone jest z manometrem różnicowym.

Jeśli znana jest początkowa objętość tlenu, znajdującego się w naczyniu absorpcyjnym, a proces korozji odbywa się w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem zewnętrznym to różnice ciśnień $p—p_1$, odczytywane na manometrze, można przeliczyć na objętość v cm³ zużytego tlenu według poniższego wzoru:

[1]) De la Rive, Ann. Physik **57**, 477, (1841).
[2]) Ruer, Z. physik. Chem. **44**, 81, (1903).
[3]) Hayden, Proc. Am. Inst. El. Eng. **26**, 701, (1907).
[4]) Mc. Collum i Alborn, Trans. Am. El. Soc. **39**, 239, (1921).
[5]) Allmand i Barklie, Trans. Farad. Soc. **22**, 34, (1926).
[6]) Glasstone i Raynolds, Trans. Farad. Soc. **28**, (1932) i **29**, (1933).
[7]) Śmiałowski, Korrosion u. Metalschutz, **10**, 166, (1934), (1934).
[8]) E. Maass, Korrosion u. Metalschutz, **10**, 85 (1934).

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T; \quad v_0 = \frac{pv \cdot 273}{p_0 T}; \quad v'_0 = \frac{p'v \cdot 273}{p_0 T}.$$

v objętość tlenu, p_0 ciśnienie zewnętrzne, p stan początkowy manometru, p_1 stan końcowy manometru, Δv ubytek tlenu.

$$\Delta v = v_0 - v'_0 = \frac{v \cdot 273}{p_0 T}(p - p').$$

Do pomiarów szybkości korozji zbudowano szereg jednakowych przyrządów, dostosowanych do metody absorpcyjnej. Przyrządy te umieszczono w termostacie wodnym, w stałej temperaturze. W jednym szeregu przyrządów odbywał się proces korozji bez udziału prądu (normalny), drugi szereg połączony był z generatorem, specjalnie do niniejszej pracy skonstruowanym a wytwarzającym prąd wysokiej częstotliwości. Przy ścisłym zachowaniu jednakowych warunków zewnętrznych (temperatura, ciśnienie itp.), przez porównanie otrzymanych wartości szybkości korozji, można było ustalić wpływ prądu.

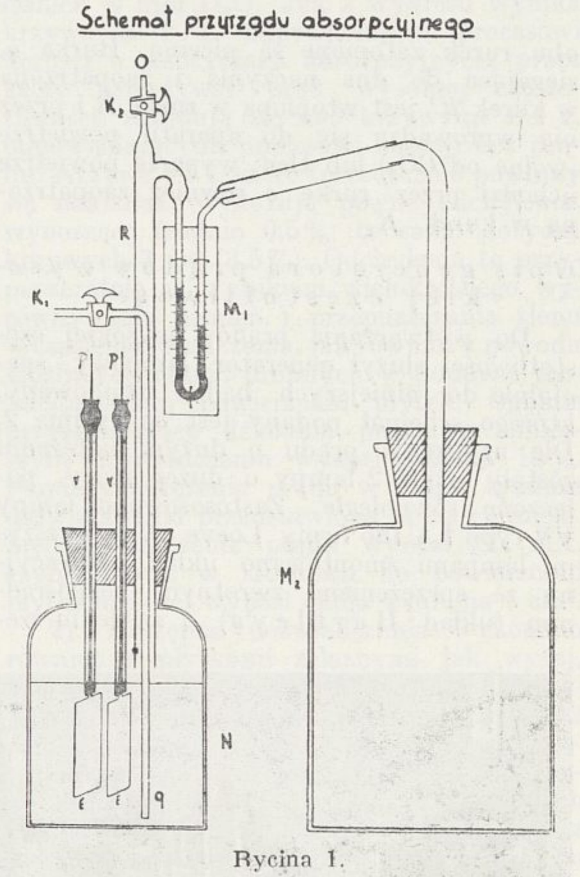
Jeśli chodzi o bezwzględną ilość żelaza, jaka w danym czasie uległa utlenieniu, wyrażoną np. w jednostkach wagowych, to metoda absorpcyjna nie daje wyników ścisłych, mianowicie zbyt wysokie, gdyż w przeliczeniu ilości cm³ zaabsorbowanego tlenu na odpowiednie jednostki wagowe żelaza, należy uwzględnić fakt, że tylko pewna część tlenu idzie na przeprowadzenie żelaza w tlenek FeO, podczas gdy reszta zaabsorbowanego tlenu przeprowadza utlenione już żelazo (FeO) w wyższy stopień utlenienia Fe_2O_3, a nie zostaje zużyta na utlenienie nowych ilości żelaza metalicznego.

Jednak sposób absorpcyjny posiada przede wszystkim tę zaletę w przeciwieństwie do sposobu wagowego, że pozwala mierzyć przebieg procesu utleniania w czasie, nie naruszając przy tym przedmiotu badanego i nie przerywając ciągłości procesu; poza tym metoda ta może być stosowana w tych badaniach, gdzie chodzi nie o wyniki bezwzględne, lecz porównawcze, jak właśnie w niniejszej pracy, w której badano nie wartości bezwzględne szybkości korozji, lecz zmiany tej szybkości, zachodzące pod wpływem prądu wysokiej częstotliwości. Zastosowanie metody absorpcyjnej do badań procesu korozji w cieczy nasunąć może jeszcze zastrzeżenia ze względu na możliwość wydzielania się wodoru—jak jednak wykazał B e n g o u p h[9]) i jego współpracownicy — ilości powstającego wodoru są tak małe, że mogą być pominięte tym bardziej, że w poniższych badaniach, chodzi nie o bezwzględne wartości, lecz porównawcze.

[9]) B e n g o u p h, L e e, W o r w e l l, Proc. Roy. Soc. **121**, 88, (1928) **116**, 425, (1927).

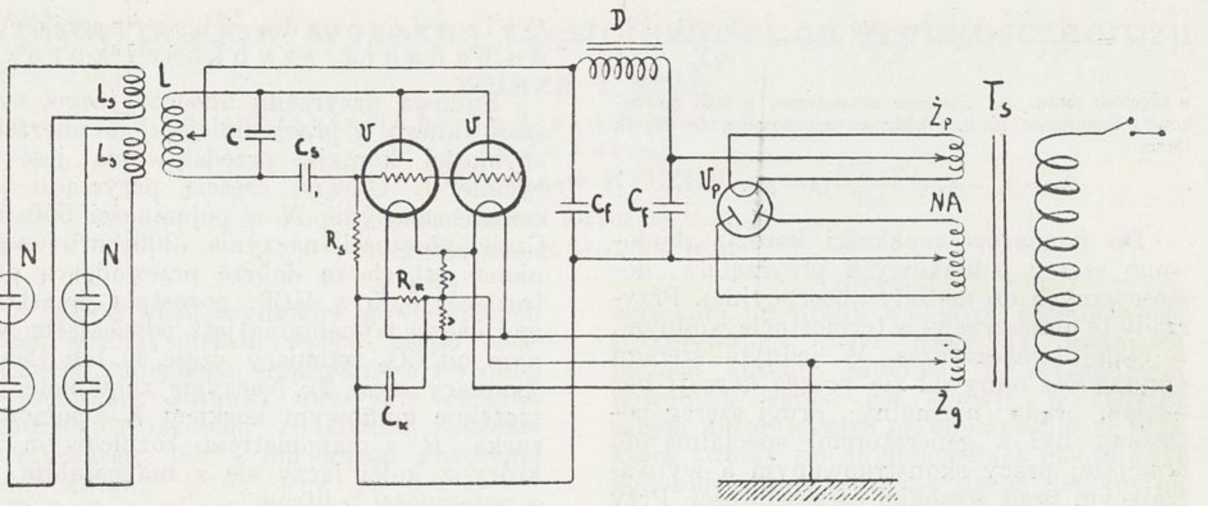
O p i s p r z y r z ą d u a b s o r p c y j n e g o d o b a d a n i a s z y b k o ś c i k o r o z j i.

Budowa przyrządu absorpcyjnego, typu stosowanego w pracy niniejszej do mierzenia szybkości korozji, przedstawiona jest na rycinie 1. Główną częścią przyrządu jest szklane naczynie N o pojemności 550 cm³ Część objętości naczynia (300 cm³) wypełniona jest cieczą dobrze przewodzącą prąd (roztwór 0,05 n KCl), pozostała przestrzeń nad cieczą wypełniona jest powietrzem wolnym od CO_2 (pomiary część 1), lub tlenem (pomiary część 2). Naczynie zamknięte jest szczelnie gumowym korkiem K i połączone rurką R z manometrem różnicowym M, który z kolei łączy się z manostatem M_2 o pojemności 5 litrów.



Rycina 1.

W cieczy znajdują się dwie płytki prostokątne EE z metalu badanego o powierzchniach dokładnie wypolerowanych; płytki te znajdują się w odległości 2 cm od siebie, odległość górnych krawędzi płytek od powierzchni cieczy wynosi 1 cm, dolnych 2 cm od dna naczynia. Do płytek przylutowane są przewody pp, kóre poprzez wąskie szklane rurki rr wychodzą nazewnątrz naczynia i mogą być przyłączane do źródła prądów wysokiej częstotliwości (generatora). W celu odizolowania przewodów od cieczy i ewentualnego dopływu powietrza z zewnątrz, końce

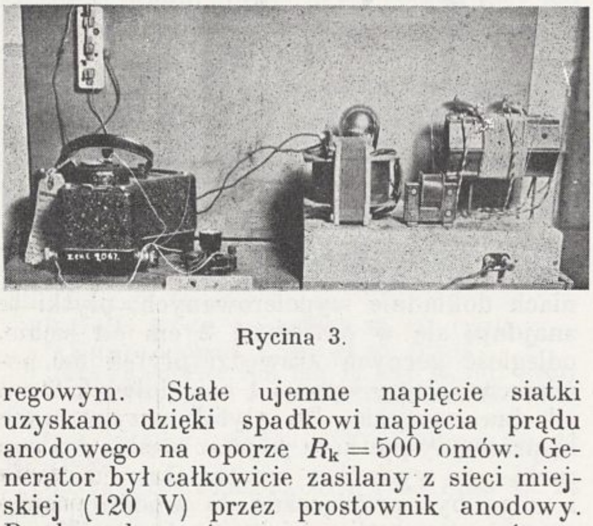


Rycina 2.

obu rurek zatopione są piceiną. Rurka *q*, sięgająca do dna naczynia i zaopatrzona w kurek *K'* jest wtopiona w rurkę *R* i przez nią wprowadza się do aparatu powietrze (wolne od CO_2) lub tlen; wyparte powietrze uchodzi przez rurkę *o* również zaopatrzoną w kurek K_2.

O p i s g e n e r a t o r a p r ą d ó w w y s o k i e j c z ę s t o t l i w o ś c i.

Do wytwarzania prądów wysokiej częstotliwości służył generator lampowy specjalnie do niniejszych badań zbudowany, którego schemat podany jest na rycinie 2. Dla uzyskania prądu o dużym natężeniu zostały użyte 2 lampy o dużej mocy, połączone równolegle. Zastososowano lampy VV typu LA 186 firmy Loeve. Z powyższymi lampami zmontowano układ generacyjny ze sprzężeniem zwrotnym bezpośrednim (układ H a r t l e y'a) o zasileniu szeregowym. Stałe ujemne napięcie siatki uzyskano dzięki spadkowi napięcia prądu anodowego na oporze $R_k = 500$ omów. Generator był całkowicie zasilany z sieci miejskiej (120 V) przez prostownik anodowy. Prąd anodowy otrzymywano po wyprostowaniu prądu zmiennego sieci przez lampę V_p typu 1701 Philipsa o prostowaniu dwupołówkowym. Prąd wysokiej częstotliwości, wzbudzony w obwodzie drgań, był doprowadzany do badanych naczyń *NN* przyrządów absorpcyjnych przez sprzężenie indukcyjne L_s. Generator zbadany w Państwowym Instytucie Telekomunikacyjnym w Warszawie wykazał długość fali 576 czyli częstotliwość 526 kc. Moc uzyskiwana we wtórnym uzwojeniu przy obciążeniu 200 omów wynosiła około 3 watt. Całość wraz z miliamperomierzem i termoparą do mierzenia natężenia prądu, przedstawiona jest na rycinie 3.



Rycina 3.

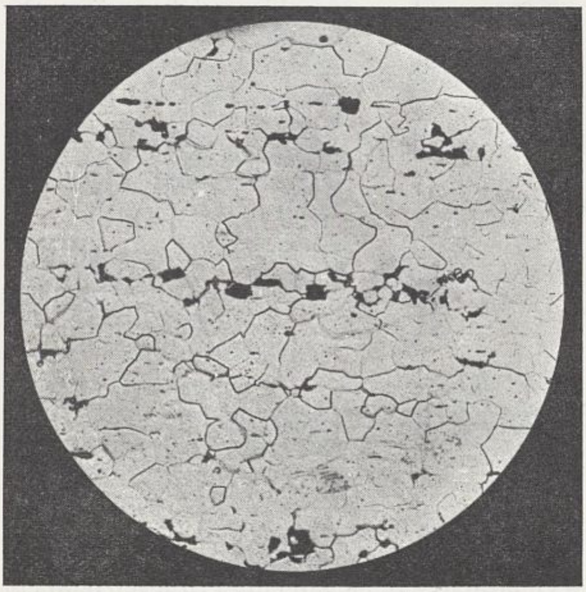
S p o s ó b w y k o n y w a n i a p o m i a r ó w.

Przyrządy absorpcyjne umieszczano w dużym termostacie wodnym, utrzymywanym w stałej temperaturze 25° za pomocą grzejnika elektrycznego i termoregulatora tolueno rtęciowego z przekaźnikiem. Przez wszystkie naczynia absorpcyjne przepuszczano jednocześnie powietrze oczyszczone od CO_2 za pomocą płuczek z 30% KOH i wodą destylowaną (pomiary cz. 1) lub tlen (pomiary cz. 2). Powietrze lub tlen przepuszczano przez 30 minut, nasycając jednocześnie ciecz zawartą w naczyniu (0,05 *n* KCl). W tym czasie powietrze z naczynia zostało wyparte, a temperatura naczynia wraz z elektrolitem osiągała temperaturę termostatu 25°, następnie zamykano kurki K_1 i K_2 (rycina 1) i odczytywano na poszczególnych manometrach różnicowych stan zerowy. Kolejne odczytywania manometrów odbywały się co 24 godziny. Prąd z generatora włączano do dowolnie wybranych naczyń przyrządów absorpcyjnych albo z chwilą rozpoczęcia pomiarów, lub też po pewnym czasie trwania procesu korozji. Przy pomocy termopary i miliamperomierza wykonywano pomiary natężenia prądu wysokiej częstotliwości, przepływającego przez badane naczynia.

Pomiary.

A. Wpływ prądów wysokiej częstotliwości na szybkość korozji żelaza.

Do badań użyto płytek, wyciętych z blachy żelaznej o następującym składzie chemicznym; 99,3% Fe, 0,103% C, 0,025% S, 0,45% Mn, i 0,023% P. Płytki wycięte w kształcie prostokątów o wymiarach 3,5 na 5,0 cm i grubości 0,1 cm były dobrze wypolerowane i przed zanurzeniem do cieczy odtłuszczone alkoholem absolutnym. Budowa powierzchni żelaza przedstawiona jest na rycinie 4.



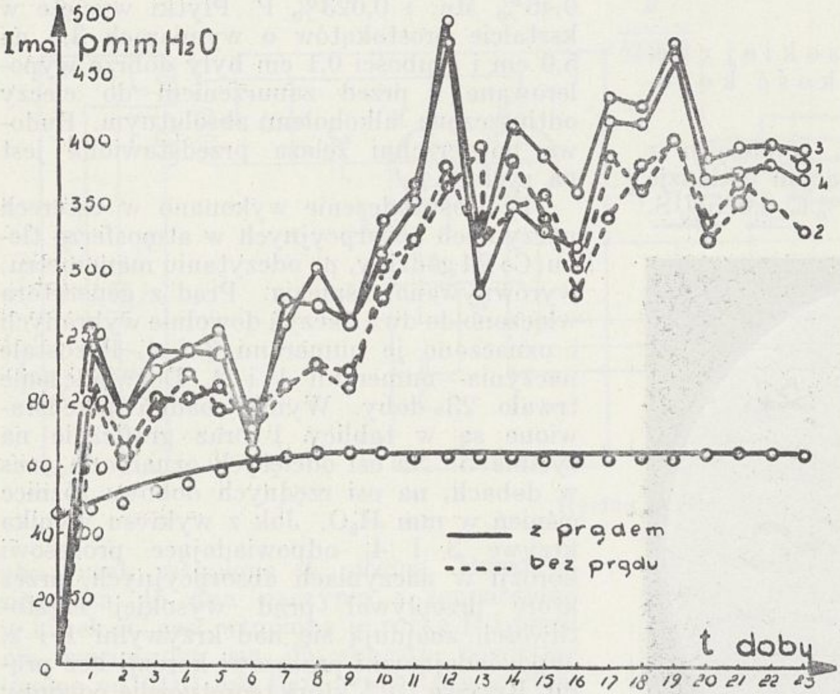
Rycina 4.

TABLICA 1.
Korozja żelaza w 0,05 *n* KCl w atmosferze tlenu.
Szybkość w mm H_2O/dobę.

Doba	Różnice ciśnień w mm H_2O — naczynie absorpcyjne			
	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4
	Bez prądu		Z prądem	
1	217,5	207,5	253,5	247,0
2	166,5	154,5	194,5	197,0
3	204,0	197,0	239,5	225,5
4	204,5	225,0	240,5	241,0
5	214,5	196,0	238,0	256,5
6	181,0	171,5	162,0	177,0
7	216,0	217,5	280,0	262,0
8	233,5	234,0	275,0	303,0
9	225,0	215,5	258,5	260,0
10	283,5	307,5	340,8	316,5
11	323,5	322,0	367,0	358,0
12	379,0	368,5	475,5	492,0
13	319,5	393,5	326,0	284,5
14	387,0	350,0	412,0	350,5
15	338,5	359,0	390,5	332,5
16	284,0	304,5	362,0	320,0
17	344,0	390,5	434,5	418,0
18	384,5	366,5	429,5	415,0
19	402,5	399,5	477,5	468,5
20	324,5	328,5	392,5	373,5
21	356,0	371,0	398,0	377,5
22	397,5	353,0	400,0	384,0
23	385,5	333,0	396,5	372,0

1) Doświadczenie wykonano w czterech naczyniach absorpcyjnych w atmosferze tlenu. Co 24 godziny, po odczytaniu manometru, wyrównywano ciśnienia. Prąd z generatora włączono do dwu naczyń dowolnie wybranych i oznaczono je numerami 3 i 4. Pozostałe naczynia—numerami 1 i 2. Doświadczenie trwało 23 doby. Wyniki badań przedstawione są w tablicy 1 oraz graficznie na rycinie 5. Na osi odciętych oznaczono czas w dobach, na osi rzędnych dobowe różnice ciśnień w mm H_2O. Jak z wykresu wynika krzywe 3 i 4, odpowiadające procesowi korozji w naczyniach absorpcyjnych, przez które przepływał prąd wysokiej częstotliwości, znajdują się nad krzywymi 1 i 2, odpowiadającymi procesowi korozji bez prądu. Krzywe 1 i 2, które teoretycznie powinny się nakładać, wykazują pewne odchylenia, wynoszące średnio 0,5%; to samo dotyczy krzywych 3 i 4 (3,5%). Odchylenia te przypuszczalnie są wynikiem wielokrotnego wyrównywania ciśnień i przepuszczania tlenu w czasie doświadczenia, jak również z powodu możliwych różnic drobnych w budowie metalograficznej powierzchni płytek. Ogólnie przyśpieszające działanie prądu w niniejszym doświadczeniu wynosi średnio 13%. Pomiary natężenia prądu w czasie trwania doświadczenia przedstawione są na rycinie 5. Średnie natężenie prądu wynosi 65 mA, czyli gęstość w stosunku do powierzchni płytki badanej wynosi około 4 mA na 1 cm².

2). Następne doświadczenia wykonano również z płytkami żelaznymi jak wyżej, lecz w atmosferze powietrza. Kolejne odczytywania manometrów odbywały się również co 24 godziny, jednakże ciśnień nie wyrównywano. Poza tym prąd z generatora włączono do jednego z naczyń absorpcyjnych nie z chwilą rozpoczęcia doświadczenia, lecz po upływie kilkunastu dób i tylko na pewien przeciąg czasu, po czym działanie prądu przerwano. W ten sposób można było stwierdzić wpływ prądu w chwili włączenia, w chwili wyłączenia i przez czas jego działania, a jednocześnie wykluczyć wszelkiego rodzaju przypadkowość wyników. Wyniki doświadczenia przedstawione są na rycinie 6. Pierwsza część wykresu odpowiada procesowi korozji, który przebiegał w obu naczyniach w jednakowych warunkach, bez prądu. W tym czasie krzywa 2 wykazuje mniejsze wartości niż krzywa 1. Różnica ta wynika prawdopodobnie z drobnych różnic w strukturze płytek. Począwszy od 11 doby

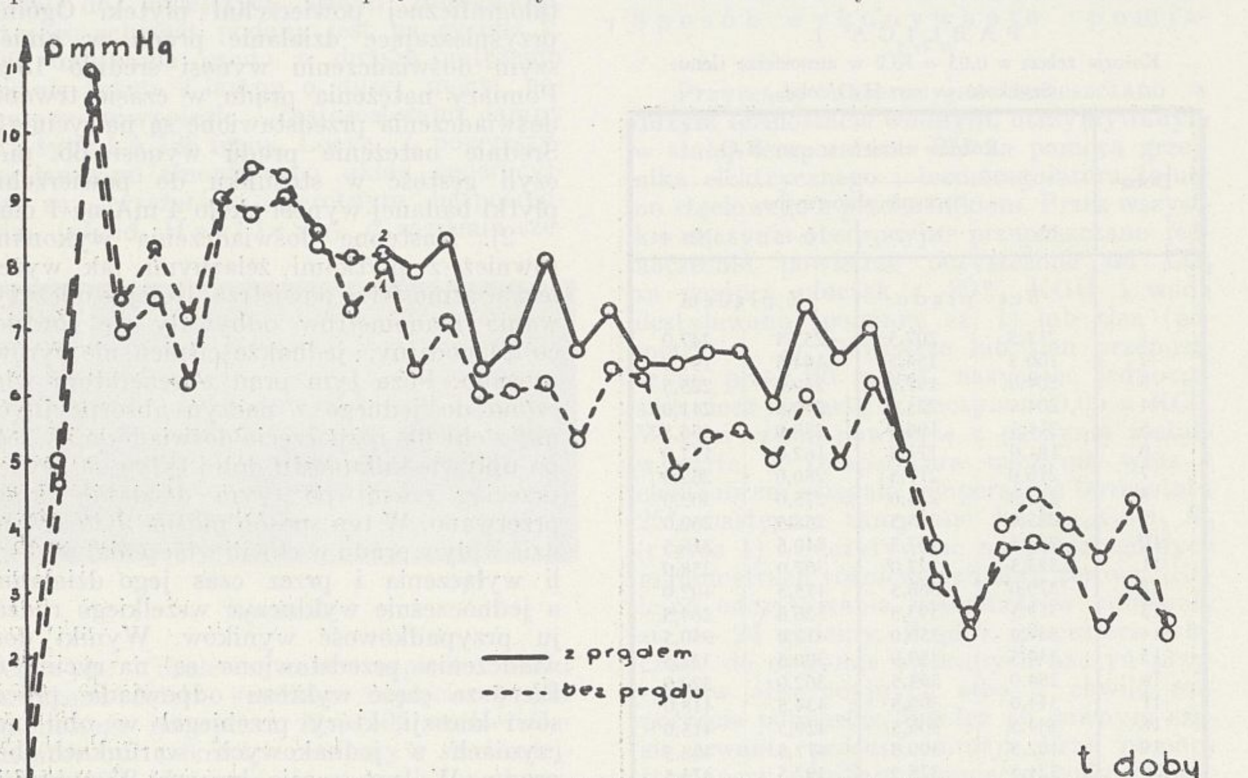


Rycina 5.

położenie krzywych wyraźnie się zmienia. Krzywa 2 wykazuje stopniowo wyższe wartości i stan ten utrzymuje się aż do 26 doby. Ta część wykresu (od 11 do 26 doby) odpowiada właśnie działaniu prądu w naczyniu nr 2. Moment wyłączenia prądu uwidoczniony jest na wykresie w postaci silnego spadku krzywej 2, która do końca wykresu przebiega z niewielkimi odchyleniami zgodnie z krzywą 1; odpowiada to ponownie przebiegowi korozji w naczyniach 1 lub 2 w jednakowych warunkach bez prądu. Ogólnie szybkość korozji w czasie działania prądu tj. podczas 15 dób wynosiła 20% więcej niż bez prądu.

B. Wpływ prądu wysokiej częstotliwości na szybkość korozji stali.

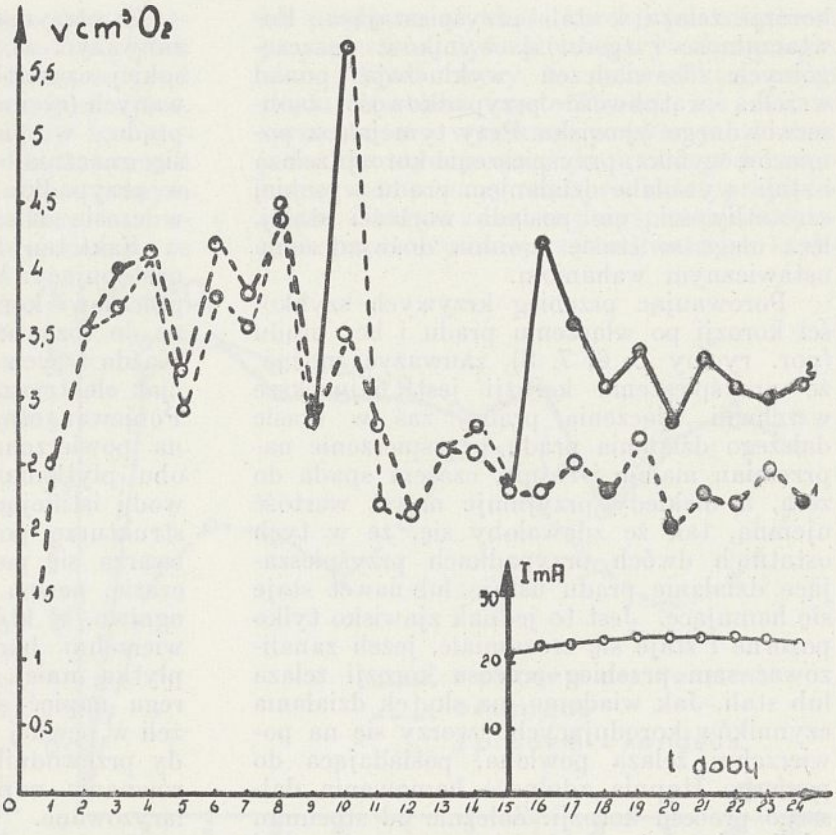
Do badań użyto płytek stalowych wyciętych z taśmy stalowej walcowanej o następującym składzie chemicznym; 98,46% Fe, 0,76% C, 0,40% Mn, 0,013 P, 0,03% S. Płytki wycięte w kształcie prostokątów o wymiarach 2,5 na 2,5 cm i grubości 0,03 cm były dokładnie wypolerowane i przed zanurzeniem do cieczy odtłuszczone alkoholem.



Rycina 6.

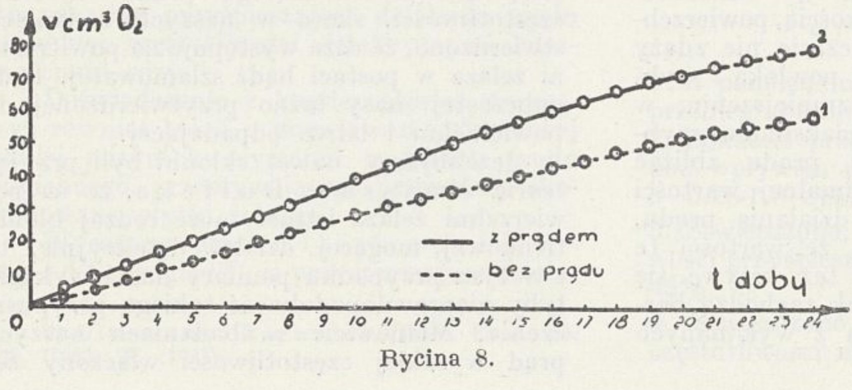
1). Badania wykonano w atmosferze tlenu w naczyniach nr 1, 2, 3 i 4, zaopatrzonych w manometry napełnione rtęcią. Kolejne odczytywania manometrów odbywały się co 24 godziny bez wyrównywania ciśnień. Różnice ciśnień przeliczano na cm³ tlenu według wzorów podanych powyżej. Wyniki doświadczeń przedstawione są na rycinie 7. Krzywa 1 przedstawia średnie wartości szybkości korozji w naczyniach — 1 i 2, krzywa 2 — średnie szybkości w naczyniach — 3 i 4. W pierwszej części wykresu obie krzywe z małymi odchyleniami przebiegają w sposób zgodny. Ta część wykresu odpowiada procesowi, który przebiega we wszystkich czterech naczyniach w warunkach jednakowych bez prądu. Silny wzrost krzywej nr 2 następujący po 9 dobach odpowiada chwili włączenia prądu do naczyń nr 3 i 4. Widoczny spadek po 10 dobie następuje z chwilą wyłączenia prądu z obu naczyń. Dalszy przebieg od 10 do 15 doby odpowiada jednakowym warunkom bez prądu. Po 15 dobie na wykresie zaznacza się powtórny silny wzrost krzywej nr 2, który odpowiada ponownemu włączeniu prądu z generatora do naczyń nr 3 i 4. Od tej chwili krzywa nr 2 wykazuje stale wyższe wartości szybkości korozji niż krzywa nr 1 i odpowiada ciągłemu działaniu prądu w naczyniach 3 i 4. Ilość zaabsorbowanego tlenu w naczyniach wynosi o 41% więcej niż w naczyniach nr 1 i 2.

2). W tej części badań wykonano doświadczenia z płytkami stalowymi w 4 naczyniach jak wyżej, przy tym czas działania prądu



Rycina 7.

przedłużono na okres 21 dób. Prąd włączono z chwilą rozpoczęcia doświadczenia, a po 21 dobach działanie prądu przerwano. Wyniki badań przedstawione są graficznie na rycinie 8. Na osi odciętych oznaczony jest czas w dobach, na osi rzędnych łączna wartość zaabsorbowanego tlenu w cm³ O_2. Jak z wykresu wynika krzywa nr 2 (średnia krzywych 3 i 4) odpowiadająca procesowi korozji w naczyniach 3 i 4, do których włączony był prąd z generatora, przebiega stale ponad krzywą nr 1 (średnie krzywych 1 i 2) przy czym po wyłączeniu prądu po 21 dobach wartości krzywej maleją. Ogólna ilość zaabsorbowanego tlenu w naczyniach nr 3 i 4 w ciągu 21 dób wynosiła po 73,3 cm³ O_2, podczas gdy w naczyniach nr 1 i 2 tylko 51,1 cm³ O_2, czyli szybkość korozji z prądem wynosiła 43% więcej niż bez prądu.



Rycina 8.

IV. Dyskusja wyników.

Otrzymane wyniki z przeprowadzonych badań nad wpływem prądu wysokiej częstotliwości, na szybkość korozji żelaza i stali, wskazują wyraźnie, że prąd wysokiej częstotliwości działa na proces

korozji żelaza i stali przyśpieszająco. Powtarzalność i zgodność wyników poszczególnych doświadczeń wykluczają ponad wszelką wątpliwość przypadkowość zaobserwowanego zjawiska. Przy tym jak z pomiarów wynika, przyśpieszenie korozji żelaza i stali, wywołane działaniem prądu wysokiej częstotliwości, nie posiada wartości stałej, lecz ulega w czasie trwania doświadczenia ustawicznym wahaniom.

Porównując przebieg krzywych szybkości korozji po włączeniu prądu i bez prądu (por. ryciny 5, 6, 7, 8) zauważyć można, że przyśpieszenie korozji jest największe w chwili włączenia prądu, zaś w czasie dalszego działania prądu przyśpieszenie naprzemian maleje i rośnie, czasem spada do zera, a niekiedy przyjmuje nawet wartość ujemną, tak że zdawałoby się, że w tych ostatnich dwóch przypadkach przyśpieszające działanie prądu ustaje, lub nawet staje się hamujące. Jest to jednak zjawisko tylko pozorne i staje się zrozumiałe, jeżeli zanalizować sam przebieg procesu korozji żelaza lub stali. Jak wiadomo, na skutek działania czynników korodujących, tworzy się na powierzchni żelaza powłoka, posiadająca do pewnego stopnia zdolność hamowania dalszego procesu korozji. Zależnie od stosunku wielkości tej powłoki do całej powierzchni żelaza, jak również w zależności od grubości tworzącej się warstwy ochronnej i sposobu jej przylegania, szybkość korozji przybierać będzie wartości różne: najmniejszą gdy zbita warstwa rdzy pokryje całkowicie powierzchnię, największą gdy warstwa ta zupełnie odpadnie od powierzchni żelaza. Graficznie — szybkość korozji przedstawiać się będzie w postaci bardzo urozmaiconej krzywej łamanej (por. ryciny 5, 6 itd.).

Jeżeli więc obserwować będziemy w czasie doświadczenia dwa równoległe procesy korozji żelaza: jeden wobec prądu i drugi bez prądu, to w pierwszym procesie naskutek przyśpieszającego działania prądu, powierzchnia żelaza w stosunkowo krótkim czasie pokryje się ochronną warstwą rdzy, i naskutek ochronnego jej działania szybkość korozji znacznie zmaleje, natomiast w procesie korozji odbywającym się w nieobecności prądu, z mniejszą prędkością, powierzchnia żelaza w tym samym czasie nie zdąży jeszcze pokryć się ochronną powłoką i szybkość korozji nie ulegnie zmniejszeniu; w rezultacie zauważymy, że maksimum szybkości korozji bez udziału prądu zbliżać się będzie czasem do minimalnej wartości szybkości korozji podczas działania prądu, zdarzyć się również może, że wartości te zrównają się ze sobą lub też krzywe się przetną; przypadki te jednak zachodzą bardzo rzadko, jak to wynika z wykonanych doświadczeń.

Z otrzymanych wyników można dalej zauważyć, że podczas włączenia prądu wysokiej częstotliwości do płytek skorodowawanych (rycina 6 i 7) przyśpieszający wpływ prądu, w pierwszym momencie, ujawnia się znacznie silniej, aniżeli to ma miejsce w przypadku płytek polerowanych lub też w czasie dalszego działania prądu.

Fakt ten daje się wytłómaczyć w sposób następujący: W doświadczeniach poddawa-no procesowi korozji dwie równoległe zanurzone do roztworu elektrolitu, płytki żelazne. Każda z tych płytek posiada pewien potencjał elektryczny w przybliżeniu jednakowy. Ponieważ osadzanie się produktów korozji na powierzchni żelaza nie odbywa się na obu płytkach dokładnie tak samo, z powodu istniejących drobnych różnic w samej strukturze powierzchni płytek przeto wytwarza się pomiędzy płytkami, po pewnym czasie, pewna różnica potencjałów, powstaje ogniwo, w którym anodą jest płytka o powierzchni bardziej pokrytej rdzą, katodą płytka mniej skorodowana (FeO jest w szeregu napięć szlachetniejsze od żelaza). Jeżeli w pewnej chwili połączymy obie elektrody przewodnikiem metalowym, nastąpi wyrównanie napięcia i ogniwo zostanie spolaryzowane.

Ponieważ w naszych doświadczeniach zwarcie ogniwa następowało przy włączaniu generatora wysokiej częstotliwości, więc przepływający prąd wysokiej częstotliwości, poza jego normalnym wpływem przyśpieszającym działał w tym razie na ogniwo depolaryzująco, co z kolei powoduje jeszcze silniejszy wzrost szybkości korozji.

Przyczyny wpływu prądu wysokiej częstotliwości.

Wyrażona przez Maassa i Duffeka teoria detekcyjnego działania rdzy na przepływający przez skorodowane żelazo prąd wysokiej częstotliwości, nie znalazła w naszych pomiarach potwierdzenia już a priori. Przede wszystkim wydawało się wątpliwe, czy rdza, która tworzy się na powierzchni żelaza podczas procesu korozji żelaza w cieczy, może stanowić wysoko oporową warstwę dla przechodzącego prądu wysokiej częstotliwości, skoro w naszych badaniach stwierdzono, że rdza występuje na powierzchni żelaza w postaci bądź szlamowatej, bądź gąbczastej masy luźno przytwierdzonej do powierzchni i łatwo odpadającej.

Jeżelibyśmy nawet skłonni byli przyjąć teorię Maassa i Duffeka, że na powierzchni żelaza istnieć może rodzaj błonki tlenkowej, mogącej działać detekcyjnie, to i w tym przypadku pomiary nasze wykazałyby nieprawdopodobność takiego przypuszczenia. Mianowicie w badaniach naszych prąd wysokiej częstotliwości włączony zo-

stał do układu składającego się z dwu symetrycznie umieszczonych w elektrolicie płytek żelaznych i z badań tych otrzymano, że prąd wpływał na proces korozji przyśpieszająco. Jeżeli przyczyną wpływu miałaby być detekcja błonki tlenkowej, to błonka ta w myśl ogólnej teorii o detekcji, powinna w jednym kierunku stawiać opór bardzo duży, w drugim—bardzo mały: jeżeli przyjmiemy, że prąd zmienny napotyka na mały opór przy przejściu z Fe do FeO, to nie przejdzie od FeO do Fe, gdyż FeO jako detektor stawiać będzie w tym kierunku bardzo duży opór, jeżeli przypuścimy, że przy przejściu z FeO do Fe opór jest mały, to z Fe do FeO będzie duży, a więc ani w jednym ani w drugim wypadku prąd stały przez układ nie przejdzie.

Celem ostatecznego wykluczenia słuszności teorii M a a s s a i D u f f e k a, wykonane zostało następujące doświadczenie:

Zbadano jednocześnie proces korozji żelaza a) bez prądu, b) z prądem, c) z prądem i z włączonym w obwód kondensatorem o pojemności 1m F — w analogicznych warunkach.

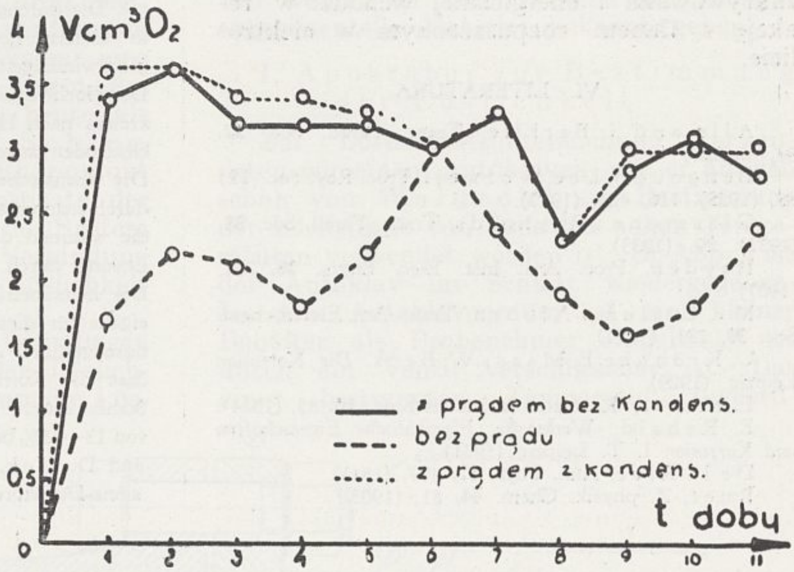
Jeżeli słuszna byłaby teoria M a a s s a i D u f f e k a, że w przypadku przepływu prądu wysokiej częstotliwości, rdza działa detekcyjnie i wytwarza prąd stały, to skoro w obwód źródła prądu wysokiej częstotliwości i płytek żelaznych włączony zostanie kondensator, to przyśpieszające działanie prądu powinno ustać, albowiem prąd stały przez kondensator nie przepłynie. Jeśli przyśpieszające działanie prądu nie ustanie, to detekcja jest wykluczona.

Jak z pomiarów wynika (rycina 9), przyśpieszający wpływ prądu, pomimo włączonego kondensatora, istnieje, a jego przyśpieszające działanie jest takie same, jak w wypadku, gdy kondensatora nie włączono.

Powyższy fakt wyklucza w zupełności słuszność hipotezy M a a s s a i D u f f e k a, tłumaczącej przyśpieszające działanie prądu wysokiej częstotliwości detekcyjnymi własnościami rdzy.

Doświadczenie z kondensatorem zaprzecza również teorii o powstawaniu składowej stałej naskutek asymetrii w fazach prądu zmiennego, przepływającego przez dwie skorodowane płytki żelazne.

Wyrażony przez G l a s s t o n e a i R e y n o l d s a pogląd[10]), iż przyśpieszające działanie prądu na szybkość korozji jest skutkiem przyśpieszonej dyfuzji tlenu, wywołanej drganiami dipoli cieczy w polu elektrycznym prądu wysokiej częstotliwości, nie stoi w sprzeczności z wynikami powyższych badań, jednakże, wydaje się mało prawdopodobne— biorąc pod uwagę rząd wielkości przyśpieszenia. Naszym zdaniem przyśpieszające działanie prądu wysokiej częstotliwości na szybkość korozji żelaza w roztworze wodnym elektrolitu, jest wynikiem procesów elektrochemicznych polegających mianowicie na możliwości powstawania jonów wodorowych, które zdolne byłyby redukować utworzony na skutek korozji tlenek żelazowy na powierzchni zarówno jednej jak i drugiej elektrody, a zaktywowane w ten sposób części powierzchni zostałyby szybciej utlenione przez tlen rozpuszczony w elektrolicie, którego ubytek stanowi bezpośrednią miarę i metodę niniejszej pracy.



Rycina 9.

J. W. Panu Prof. Dr M i e c z y s ł a w o w i C e n t n e r s z w e r o w i wyrażam serdeczne podziękowanie za cenne wskazówki, jakich łaskawie udzielić mi raczył w czasie wykonywania niniejszej pracy.

S t r e s z c z e n i e.

1. Z pomocą metody absorpcyjnej zbadano przebieg korozji żelaza i stali w 0,05 *n* KCl.

2. Zbadano przebieg korozji żelaza i stali pod wpływem prądu wysokiej częstotliwości o $5{,}26 \cdot 10^5$ cykli.

3. Stwierdzono, że prąd wysokiej częstotliwości przyśpiesza korozję żelaza i stali o 13—43%.

4. Stwierdzono, że wpływ prądu wysokiej częstotliwości nie jest skutkiem detekcyjnej

[10]) G l a s s t o n e i R a y n o l d s, Trans. Farad. Soc **28**, (1932) **29**, (1933).

właściwości rdzy, jak to przypuszczali Maass i Duffek.

5. Przyśpieszające działanie prądu wysokiej częstotliwości na szybkość korozji żelaza i stali w roztworze wodnym obojętnego elektrolitu, należy przypisać redukcyjnemu działaniu jonów wodorowych, powstających podczas przepływu prądu, wskutek których skorodowana powierzchnia żelaza zostaje zaktywowana i energiczniej wchodzi w reakcję z tlenem rozpuszczonym w elektrolicie.

VI. LITERATURA.

Allmand i Barklie, Trans. Farad. Soc. **22**, 34, (1926.)
Bengouph, Lee, Worwell, Proc. Roy. Soc. **121** 88, (1928). **116**, 425, (1927).
Glasstone i Raynolds, Trans. Farad. Soc. **28**, (1932). 29, (1933).
Hayden, Proc. Am. Inst. Elec. Engrs. **26**, 701, (1907).
Mc. Collum i Alborn, Trans. Am. Electrochem. Soc. **39**, 239, (1921).
U. Kröhnke. E. Maass, W. Beck, *Die Korrosion* Leipzig (1929).
E. Maass, Korrosion u. Metalschutz, **10**, 85, (1934).
E. Rabald, *Werkstoffe. Physikalische Eigenschaften und Korrosion* I. T. Leipzig (1931).
De la Rive, Ann. Phys. **57**, 477, (1841).
Ruer, Z. physik. Chem. **44**, 81, (1903).
Schlömilch, E. T. Z. **24**, 905, (1903).
Shepard, Trans. Am. Electrochem. Soc. **33**, 239 (1921).
Shipley. Chem. Journ. of Res. **1**. 305, (1928).
Śmiałowski, Korrosion u. Metalschutz, **10**, 166, (1934).

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber den Einfluss von Hochfrequenzströmen auf die Geschwindigkeit der Korrosion von Eisen und Stahl.

Die durchgeführten Versuchen sollten erhellen ob und in wiefern hochfrequente Wechselströme die Korrosionsgeschwindikgeit von Eisen und Stahl beschleunigen können. Der Hochfrequenzstrom wurde mit Hilfe eines Schwingungskreises nach Hartley erzeugt, und an blechförmige Eisenelektroden angelegt, die in 20%-ige KCl-Lösung tauchten. Die Rostgeschwindigkeit wurde indirekt verfolgt und zwar durch manometrische Messung der Menge des Sauerstoffes, die während der Dauer des Korrosionsvorganges aus der Lösung durch das rostende Eisen aufgenommen wurde. Die manometrischen Messungen wurden mit Hilfe eines eigens für diese Zwecke entwickelten Absorptionsgerätes durchgeführt. Aus den Versuchen geht eindeutig hervor, dass die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens und des Stahls durch den Hochfrequenzstrom in den Grenzen von 13—43% beschleunigt wird. Die Anschauung von Maass und Duffek, über die Wirksamkeit sogennanter Korrosions-Detektoren, konnte nicht bestätigt werden.

Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO-P_2O_5-NaOH-H_2O$

Contribution à la connaissance du système CaO-P_2O_5-$NaOH$-H_2O

von P. SCHLÄPFER und R. LEHNER

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt Zürich,

Eingegangen am 18. November 1938

Einleitung.

Bei Untersuchungen über die Entfernung der Resthärte vorbehandelter Wässer mittels Alkaliphosphaten, interessierte uns die Löslichkeit des gebildeten Kalziumphoshates im Temperaturbereich von 20° bis gegen die kritische Temperatur des Wassers.

Es wurde früher angenommen, dass das Kalziumion als Trikalziumphosphat $3CaO.P_2O_5$ gefällt werde. Bei zahlreichen Untersuchungen solcher Fällungen konnte das Verhältnis $3CaO:1P_2O_5$ aber nicht festgestellt werden; die Niederschläge erwiesen sich als kalkreicher. Es entstand in der Folge eine rege Diskussion über den Mindestbedarf an Phosphation zur vollständigen Ausfällung des Kalziumions. Ein gewisser Abschluss wurde erst erreicht, als Wesly[1]) nachwies, dass sich bei der Phosphatenthärtung CaO und P_2O_5 im Verhältnis $3^1/_3:1$ verbinden.

Untersuchungen über die Löslichkeit von Trikalziumphosphat wurden im Zusammenhang mit der Phosphatdüngerforschung vorgenommen, ohne dass sie eine Abklärung brachten. Die Angaben über die Löslichkeit schwanken sehr stark, wurden doch molare Verhältnisse von CaO zu P_2O_5 im Bereich von 0,07 bis 2,57 gefunden, wobei besonders Fröhlich[2]) eine Abhängigkeit der Löslichkeit vom wechselseitigem Verhältnis: Bodenkörper zu Wasser feststellte.

Diese verschiedenartigen Beobachtungen müssen dahin gedeutet werden, dass die Untersuchungen nicht mit wohldefinierten Bodenkörpern vorgenommen wurden.

Trömel[3]) fand unter Zuhilfenahme röntgenographischer Untersuchungsmethoden, dass bei der Fällung von Kalziumsalz mit Alkaliphosphat und umgekehrt, aus konzentrierten wässrigen Lösungen stets Hydroxyl-

[1]) Wesly, Vom Wasser 8; 57 (1934).

[2]) Fröhlich, Diss. Münster, 1929 — Z. anorg. allg. Chem. **188**, 14, (1930).

[3]) Trömel, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 227 (1932).

apatit $10CaO.3P_2O_5.H_2O$ erhalten wird. Diese schwerlösliche, hochdispers aber flockend ausfallende Verbindung übt adsorptive Wirkung auf die im Moment der Fällung überschüssige Komponente aus. So können Produkte erhalten werden, die in der Gesamtzusammensetzung derjenigen des Trikalziumphosphates nahe kommen.

Förster[4]) stellte in einer, leider zu wenig beachteten Arbeit schon 1892 fest, dass Trikalziumphosphat in sehr verdünnten Alkalien und auch teilweise in Wasser eine hydrolytische Umwandlung zu einem basischen Restkörper erleidet, der heute als Hydroxylapatit sichergestellt ist. Schleede[5]) wies 1932 nach, dass das Endprodukt der Hydrolyse aller Kalziumphosphate der Hydroxylapatit ist und dieser im System $CaO—P_2O_5—H_2O$ die stabilste Verbindung darstellt; er bestimmte aber die Löslichkeit dieser Verbindung nicht.

Die bis heute vorliegenden Grundlagen zur theoretischen Errechnung der Löslichkeit von Salzen reichen nicht aus, um die Löslichkeit dieses stabilen Hydroxylapatites rechnerisch zu erfassen, daher war es notwendig, sie experimentell zu bestimmen.

Zur Lösung dieser Aufgabe mussten folgende Arbeiten durchgeführt werden:

I. Bau einer geeigneten Apparatur zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Stoffe im Temperaturbereich von 20°C bis gegen die kritische Temperatur des Wassers.

II. Ausarbeitung von Analysenmethoden zur Bestimmung kleinster Mengen Kalzium und Phosphat.

III. Charakterisierung der ausgefällten Kalziumphosphate durch präparative Untersuchungen, chemische Analyse und Kristallstruktur.

IV. Ausführung der Löslichkeitsuntersuchungen.

Wir berichten im nachstehenden zusammenfassend über die durchgeführten Untersuchungen und erhaltenen Ergebnisse. Wir werden an anderer Stelle das gesamte experimentelle Material bekannt geben.

I. Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit.

Zur Löslichkeitsuntersuchung verwendeten wir einen Autoklaven, wie er ähnlich schon von Waldeck[6]) zur Bestimmung der Löslichkeit von Soda bei hohen Temperaturen verwendet worden ist. In Abb. 1 ist der Autoklav im Schnitt wiedergegeben. In den Autoklavenraum ist ein kleiner Behälter als Probenehmer eingebaut, der durch ein Ventil verschliessbar ist. Das einer bestimmten Temperatur zugeordnete Löslichkeitsgleichgewicht stellt sich im Autoklavenraum ein. Man lässt das Ungelöste bei der Versuchstemperatur absetzen, hierauf klare Lösung in den Probenehmer überströmen und schliesst das Ventil. Nach Abkühlen der Apparatur wird der Probenehmer ausgebaut. Durch seine Gewichtszunahme ist die Menge der gezogenen Probe bestimmbar. Die Probelösung und das infolge der Abkühlung eventuell ausgeschiedene Salz wird quantitiv ausgewaschen und zur Analyse gebracht.

Der verwendete Autoklav hatte einen

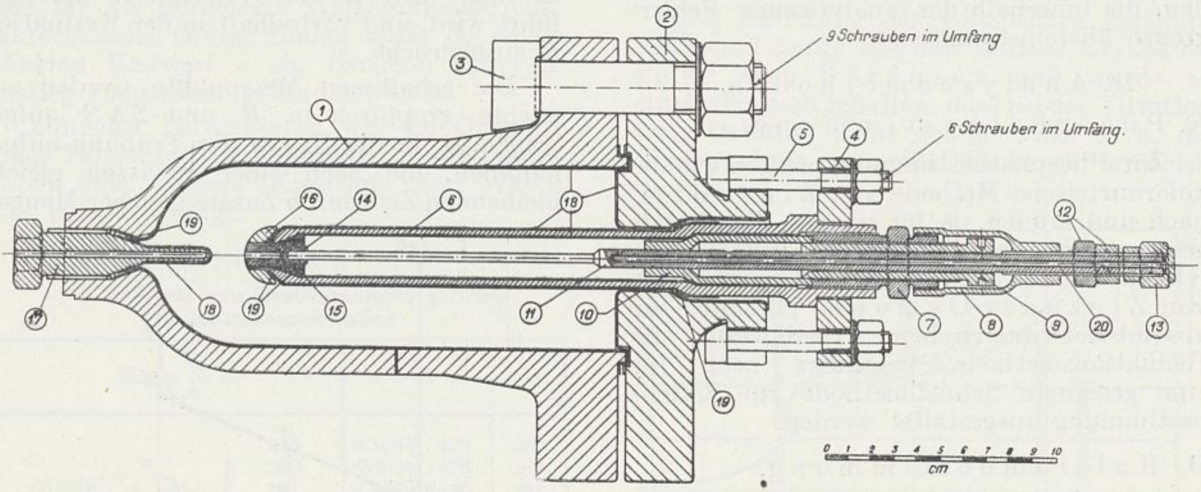


Abbildung. 1. Autoklav zur Löslichkeitsbestimmung bei hohen Temperaturen. *1* Druckgefäss, *2* Deckel, *3* Verschlusschrauben, *4* Befestigungsring für *6*, *5* Schrauben zu *2* und *4*, *6* Probenehmer, *7*, *8*. *9* und *10* Stopfbüchse für Ventilnadel *11*, *12* Griff zum Drehen von *11*, *13* Verschlusskappe der Bohrung *20*, *14* abdichtender Kupferhut an der Ventilnadel, *15* Ventilsitz, *16* Gegenmutter, *17* Verschlusszapfen mit Bohrung zur Aufnahme der Thermoelemente, *18* Silbermantelauskleidung, *19* Dichtungsringe, *20* Bohrung der Ventilnadel. Die Teile *15*, *16*, *18* und *19* sind vergoldet.

[4]) Förster, Z. angew. Chem. **1892**, 13.
[5]) Schleede, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932).
[6]) Waldeck, J. Am. Chem. Soc. **56**, 43 (1934).

Inhalt von 850 ccm, die entnommene Probe betrug ca. 50 ccm. Alle mit der Lösung in Berührung kommenden Teile wurden mit einem vergoldeten Silbermantel versehen, um so Verunreinigung der Lösung durch Korrosion der Gefässwand auszuschalten. Das Aggeregat wurde elektrisch geheizt und in eine Schüttelvorrichtung eingebaut. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelementen, die selbsttätige Temperaturregelung gestattete eine Temperaturkonstanz von ± 0,75°C einzuhalten.

Wir verzichteten bei der Probenahme auf die Verwendung eines Zwischenfilters, weil bei der Filtration ein Druckabfall im Filter auftritt und Wasser verdampft. Dadurch wird gelöstes Salz im Filter abgeschieden und die Bestimmung ungenau. Dass bei der vorliegenden Untersuchung durch Dekantieren eine gute Trennung von Lösung und Bodenkörper stattfand, konnte dadurch bewiesen werden, dass bei Dekantationszeiten von 20 bis 64 Stunden für bestimmte Temperaturen Löslichkeitswerte erhalten wurden, die innerhalb der analytischen Fehlergrenze übereinstimmten.

II. Analysenmethoden.

A. Phosphatbestimmung.

Zur Phosphatbestimmung prüften wir die kolorimetrische Methode von Zinzadze[7]) nach und fanden sie für unsere, Zwecke als geeignet. Sowohl die Methode mittels Molybdänblau, als auch die Reduktionsmethode von Zinzadze-Osmond [7]) konnte zur absolut-kolorimetrischen Arbeitsweise, die Reduktionsmethode besonders noch für eine geeignete Schnellmethode zur Serienbestimmung ausgestaltet werden.

B. Kalziumbestimmung.

Zur Ausführung kolorimetrischer und nephelometrischer Absolutbestimmungen bauten wir ein lichtelektrisches Kolorimeter nach dem Prinzip der 2-Zellen-Differentialschaltung unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers als Messinstrument. Das Kolorimeter wurde mit einem senkrecht zum Mess-Lichtstrahl verschiebbaren doppelten Cuvettenhalter ausgerüstet, der dazu dient, die zu messende Cuvette rasch auf einfache Art mit einer anderen, der Nullpunkts-Cuvette, zu vertauschen. So konnte bei zeitlicher Verfolgung von Absorptionsverläufen die kompensierte Einstellung des Instrumentes vor jeder Messung kontrolliert und wenn nötig nachgestellt werden. Dadurch waren wir in der Lage, Lichtabsorptionen auf 0,05% genau ermitteln zu können, wobei Messungen in zeitlich rascher Folge möglich waren.

[7]) Zinzadze, Ind. Eng. Chem. anal. Ed. 7, 227 (1935,

Mit Hilfe dieses Instrumentes gelang es uns, eine neuartige nephelometrische Kalziumbestimmungsmethode auszuarbeiten, mit der als untere Grenze 10.10^{-6}g CaO auf ± 2% der vorhandenen Menge bestimmbar sind.

Das Prinzip der angewendeten Methode beruht auf der Fällung des Kalziums in einzelnen, fortschreitenden Stufen in Form einer stabilen Suspension, wobei die Trübung jeder Stufe durch ihre Lichtabsorption gemessen wird. Wir verfuhren dabei folgendermassen:

In die durch Zusatz von Schutzkolloid und Pufferung geeignet vorbereitete Kalziumhaltige Lösung, die keine anderen Erdalkaliionen wie Magnesium und Schwermetallionen enthalten darf, werden in gleichen Zeitintervallen Δt gleiche Mengen des Fällungsmittels ΔS, z. B. Seifenlösung, eingebracht. Die Lichtabsorption der entstehenden Trübung wird vor jedem neuen Zusatz ΔS gemessen, wozu die Reaktion zweckmässig in einer Cuvette des Kolorimetrs durchgeführt wird, und vorteilhaft in der Extinktion E ausgedrückt.

Die erhaltenen Messpunkte werden zunächts graphisch in E und $\Sigma \Delta S$ aufgetragen, d. h. die Kurve der Trübung aufgenommen, die nach einer gewissen gleichbleibenden Zeit durch Zusatz gleicher Mengen

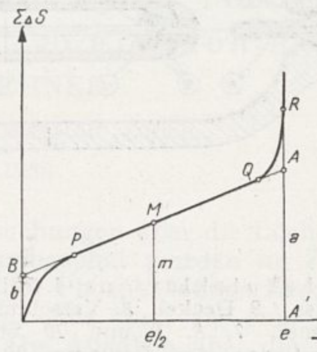


Abbildung. 2.
Kurvenverlauf bei der stufenweisen nephelometrischen Kalzium-titration.
Ordinate: Gesamtmenge des in gleichen Stufen zugesetzen Fällungsmittels. Σ Δ S.
Abszisse: Extinktion der Trübung E.

Fällungsmittel erzeugt wird. Das Zeitintervall kann kleiner gewähltwerden, als die Reaktion zum praktisch vollständigen Ablauf bedarf.

Es resultieren dabei Kurven, deren allgemeiner Verlauf in Abb. 2 aufgeführt ist.

Von R an bleibt die Extinktion E bei weiterem Zusatz von S konstant für wenigstens 3 bis 6 Stufen ΔS. Dieser Wert wird im folgenden als Endwert der Trübung e bezeichnet. Diesem Endwert entspricht der

Zustand, bei welchem alles Kalzium ausgefällt ist.

Es lassen sich an den Kurvenzug zwei Tangenten legen: *BA* durch das lineare Kurvenstück *PQ*, gleichzeitig Wendetangente und *AA'* durch *R*.

Die klassische Auswertung nephelometrischer Methoden bedient sich des Endwertes der Trübung, die durch einmaligen Zusatz des Fällungsmittels erhalten wird und setzt ihn in Funktion der gesuchten Konzentration.

U r b a c h[8]) zeigte, dass bei den so ausgeführten gebräuchlichen nephelometrischen Kalziumbestimmungsmethoden keine reproduzierbaren Resultate erhalten werden.

In Uebereinsbestimmung mit dieser Beobachtung fanden wir, dass der nach unserer Methode erhaltene Endwert *e* bei gleich ausgeführten Bestimmungen gleicher Kalziumkonzentrationen stark varriert, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht.

Es war zu vermuten, dass sich bei Betrachtung des gesamten Kurvenverlaufes eine für die vorgelegte Kalziummenge charakteristische Grösse finden lasse, da einem höheren Endwert *e* ein flacherer Kurvenanstieg zugeordnet gefunden wurde.

Zunächst betrachteten wir die Ordinate *a* des Tangentenschnittpunktes *A* und fanden dabei eine bessere Konstanz der Werte, wie Tabelle 1 zeigt.

TABELLE 1.

***e*-, *a*- *m*-Werte von Bestimmungen gleicher Kalziumkonzentration**

	Kurve Nr.	*e*	*a*	*m*
$72{,}5.10^{-6}$ g CaO	255	0,3041	478	280
	260	0,3024	478	281
	261	0,3382	486	281
	271	0,2888	493	281
$77{,}5.10^{-6}$ g CaO	267	0,2847	486	293
	270	0,2864	496	293

Die Ordinate *b* des Schnittpunktes *B* von Tangente und $\Sigma \Delta S$ -Achse wurde nun gleichfalls zur Auswertung herbeigezogen durch die Beziehung : $m = \frac{a+b}{2}$

m bedeutet geometrisch die Mittellinie des Trapezes gebildet durch die Tangenten und die Koordinatenachsen. Dieser Wert *m* ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht ein reproduzierbares Mass der vorgelegten Kalziummenge und wurde in linearer Abhängigkeit von $10 . 10^{-6}$ bis $150 . 10^{-6}$ g CaO gefunden. Chemisch bedeutet dies:

Die zur Erzeugung der halben Endwertstrübung nötige Menge Fällungsmittel ist ein reproduzierbares Mass der Bestimmungen.

Tabelle 1 zeigt für einige Betimmungen gleicher Kalziumkonzentrationen die Werte für *e*, *a* und *m*. Es ist daraus die Streuung von *e* und *a* und die Konstanz von *m* ersichtlich. Die maximale Abweichung bei Mesungen mit $72{,}5.10^{-6}$ g CaO beträgt für:

e : 0,0494 = 14,6 % des Höchstwertes
a : 15 = 3,04 % des "
m : 1 = 0,35 % des "

Diese Darlegungen zeigen, dass das gewählte Auswertungsverfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Kalzium auf nephelometrischem Wege geeignet ist.

Es seien noch einige weitere prinzipielle Angaben über die Ausführung der Bestimmung beigefügt. Die genaue Arbeitsvorschrift veröffentlichen wir an anderen Stelle.

Die Fällung des Kalzium erfolgte als Oleat mittels 10-fach verdünnter Seifenlösung nach B o u t r o n—B o u r d e t in Stufen von 0,050 und 0,100 ccm.

Die Pufferung der vorgelegten kalziumhaltigen Lösung geschah mittels Glykokoll-Puffer nach S ö r e n s e n und wurde so stark alkalisch gehalten, dass bei der Titration freie Oelsäure nicht gefällt wird, d. h. die Kurve einen scharfen Endwert aufweist.

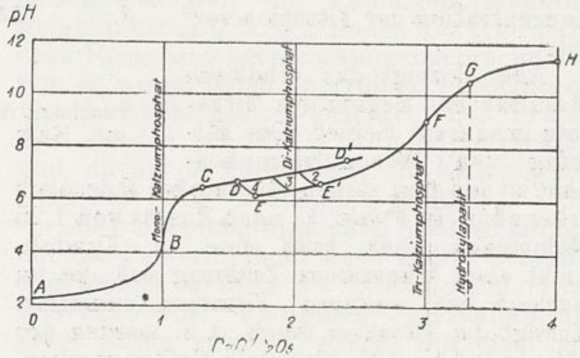


Abbildung. 3.
Elektrometrische Titration von Phosphorsäure mit Kalk.

Um die Fällung als möglichst gleichmässige stabile Suspension zu erhalten, muss ein Schutzkolloid zugesetzt werden. Nur Gelatine, deren Beschaffenheit für die Bestimmung wesentlich ist, erwies sich in der Schutzwirkung als geeignet. Versuche mit Blattgelatine verschiedener Marken zeigten, dass damit keine gleichbleibenden titerkonstanten Lösungen hergestellt werden können. Schliesslich fanden wir die „Gelatine 10% zur Blutstillung" des Schweiz. Impf- und Seruminstitutes Bern, die in Ampullen eingeschmolzen erhältlich ist, als brauchbar. Sie zeichnet sich durch gleichmässige Beschaffenheit und optische Klarheit aus und

[8]) U r b a c h. Mikrochem. (7) **13**; 201 (1933).

ergibt schon mit 0,05 mg berechneter Trockensubstanz ausreichende Schutzwirkung.

Die Bestimmungen wurden in Cuvetten von 50 mm Schichtdicke ausgeführt, die zu 49 ccm durch die zu untersuchende Lösung, Pufferlösung und Schutzkolloid gefüllt wurden. Das Zeitintervall der Reagenszugabe und somit auch das Messintervall betrug zwei Minuten.

III. Charakterisierung der ausgefällten Kalziumphosphate.

A. Elektrometrische Titration.

Um Einblick in den Reaktionsmechanismus der Fällung von Kalziumion durch Phosphation zu erhalten, erschien uns zunächts die elektrometrische Verfolgung des Neutralisationsvorganges von Kalkwasser mit Phosphorsäure und umgekehrt geeignet, wobei besonders der Vergleich der beiden Titrationsrichtungen interessierte.

Es wurde eine Phosphorsäurelösung von 0,01281 Mol P_2O_5 pro Liter mit Kalkwasser von 0,01875 Mol CaO pro Liter neutralisiert und mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode die Wasserstoffionenkonzentration der Titration verfolgt.

Abb. 3 zeigt das erhaltene Resultat bei Beginn der Titration in saurem Gebiet. Die Bildung von Monokalziumphosphat ist aus dem steilen Anstieg bei *B* deutlich erkennbar. In Punkt *C*, nach Zusatz von 1,25 Molarteilen CaO, tritt eine in Tyndall-Licht eben erkennbare Trübung auf, die im Verlauf der weiteren Titration zunimmt. Erfolgt die Titration rasch, d. h. werden pro Minute 0,1 bis 0,05 Molarteile CaO zugegeben, so verläuft die Kurve nach *D'* und kann, weil mit Chinhydron gemessen, nicht weiter verfolgt werden. Wird langsamer titriert, so sinkt die Kurve nach *E-E'* ab. Dieser Sprung

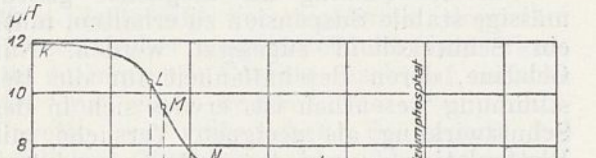


Abbildung. 4.
Elektrometrische Titration von Kalk mit Phosphorsäure.

verschiebt sich umsomehr nach der sauren Seite, je grösser das Zeitintervall zwischen den Zugaben bei gleicher Zusatzmenge gewählt wird. Betrug das Intervall zwischen zwei Kalkzugaben, z. B. 3, 5 oder 7 Minuten, so wurden die in Abb. 3 gezeichneten Sprünge *2*, *3* und *4* erhalten. Bei noch grösseren Zeitintervallen bleibt die Endlage *4* stabil. Die abgesunkene Kurve verläuf steigend, ohne aber den Aequivalenzpunkt für Trikalziumphosphat *F* oder den für Hydroxylapatit *G* sonderlich zu charakterisieren.

Abb. 4 zeigt den Titrationsverlauf bei Zugabe von Säure. Schon beim ersten Säurezusatz wird eine Fällung beobachtet. Weder

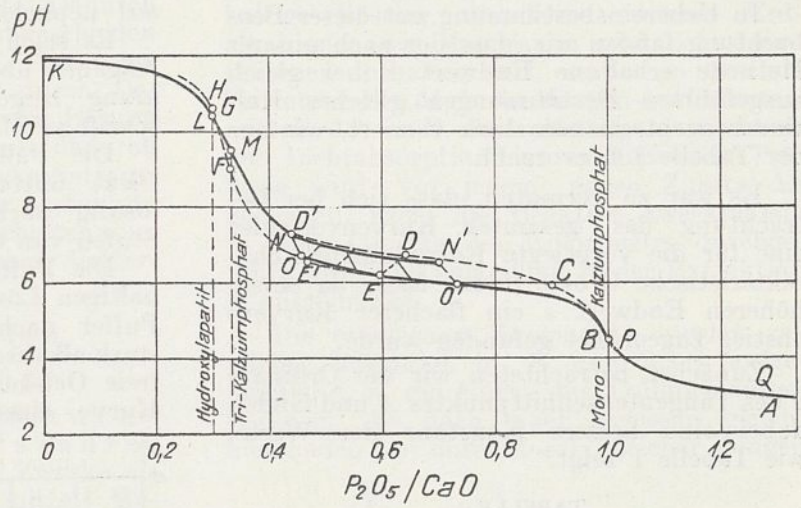


Abbildung. 5.
Vergleich der elektrometrischen Titration von Phosphorsäure mit Kalk (A—H) und Kalk mit Phosphorsäure (K—O).

der Aequivalenzpunkt für Hydroxylapatit *L*, noch der für Trikalziumphosphat *M* tritt deutlich hervor. Bei Fortsetzung der Titration erfolgt eine sprunghafte Säuerung von *N-N'* nach *O-O'*, die sich in Abhängigkeit des Zeitintervalles nach der alkalischen Seite verschiebt. Die Kurven *7*, *8*, *9* und *10* wurden mit Zusatzstufen von 0,05 Molarteilen P_2O_5 bei Zeitintervallen von 1, 3, 5 und 7 Minuten erhalten. Spätestens bei *O'* löst sich der Niederschlag. Bei weiterem Zusatz von Säure wird Monokalziumphosphat in *P* angezeigt.

Um die beiden Titrationsverläufe vergleichend betrachten zu können, wurden sie über dem Verhältnis P_2O_5 zu CaO als Abszisse aufgetragen Abb. 5.

Es zeigt sich dabei, dass die abgesunkenen Kurvenäste *E-E'-F-G-H* der Titration mit Base und O-O'-P-Q der Titration mit Säure einen lückenlosen Verlauf ergeben, was vermuten lässt, dass von beiden Seiten her der gleiche Bodenkörper als stabile Phase erreicht wird, der als Hydroxylapatit angenommen werden muss [3,5]).

Der festgestellte Kurvenverlauf muss folgendermassen gedeutet werden:

Bei Zulauf von Base tritt bis zur Erreichung des Punktes *P* für Monokalziumphosphat keine feste Phase auf. Oberhalb *B* wird, wie zu erwarten, Dikalzumiphosphat gebildet, das als disperse Phase erst bei *C* erkennbar wird. Die sprunghafte Säuerung entspricht gleichzeitig mit einer Koagulation der Umwandlung bezw. Hydrolyse von Dikalziumphosphat zu Hydroxylapatit, wobei Phosphorsäure frei wird:

$$10\,CaHPO_4 + 2H_2O = \\ = Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca(OH_2) + 4H_3PO_4$$

Bei Fortsetzung der Titration bleibt Hydroxylapatit als Bodenkörper erhalten. Dass bei rascher Titrtion die Säuerung nicht erfolgt, sowie die Verschiebung des Spunges nach der sauren Seite bei grösserem Zeitintervall ist dadurch erklärlich, dass die Reaktion zur Gleichgewichtseinstellung einer gewissen Zeit bedarf.

Ist Kalkwasser vorgelegt und Phosphorsäure in Anteilen zugegeben, so wird schon beim ersten Zusatz die entstehende Fällung als Trikalziumphosphat angenommen, das aber unstabil ist und sich schliesslich unter Aufnahme von $Ca(OH)_2$ in Hydroxylapatit umwandelt, wodurch die sprunghafte Säuerung bei *N-N'* erklärt wird:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = Ca_9(PO_4)_6 \cdot Ca(OH)_2$$

Nach Ueberwindung des Sprunges *O-O'* verläuft diese Kurve saurer als *P-C-D*; in saurerem Gebiet als Monokalziumphosphat kommen die beiden Titrationsverläufe zur Deckung. Die alkalischere Lage des Stückes *B-C-D* kann daher nur durch das Auftreten einer dispersen Phase schon in der Nähe von *B* bedingt sein.

Im Punkte für Trikalziumphosphat muss *M* alkalischer liegen als *F*, da in *F* bereits Hydroxylapatit vorliegt, der mehr $Ca(OH)_2$ gebunden enthält als das Trikalziumphosphat in *M*.

In Uebereinstimmung mit diesen Erklärungen ist auch die Erscheinung, dass die Wasserstoffionenkonzentration der Suspensionen bei längerem Stehen ansteigt, die *p*H-Kurven absinken, da dies der zunehmenden Gleichgewichtseinstellung zu Hydroxylapatit von der sauren, sowie von der alkalischen Seite her entspricht.

Es ist zunächst auch anzunehmen, dass von dem aus Säure gefällten Hydroxylapatit vorwiegend Phosphation adsorbiert wird; die so erhaltenen Suspensionen setzen sich nur langsam ab. Andererseits adsorbiert das aus alkalischer Lösung gefällte vorerst noch Trikalziumphosphat Kalziumion. Die hier erhaltenen Suspensionen ballen sich zu groben Flocken und setzen sich rasch ab.

B. Struktur und Analyse der Bodenkörper.

Zur weiteren Charakterisierung der Bodenkörper und zur Stützung der entwickelten Anschauung der Titration war es erforderlich, die anfallenden Körper näher zu untersuchen.

Wir untersuchten die Niederschläge, die erhalten wurden bei der Neutralisation von Phosphorsäure mit Kalk und umgekehrt, bis zu den Aequivalenzpunkten für Trikalziumphosphat und Hydroxylapatit durch chemische Analyse und Roentgendiagramme[9])

Die Fällungen wurden bei 20° und bei 90° vorgenommen. Es ergeben sich somit folgende 8 Typen von Präparaten:

Symbol	Theor. Zusammensetzung	Zugabe	Fällungstemp.
T_{sk}	Trikalziumphosphat	Ca zu PO_4	20°
T_{sh}	,,	Ca zu PO_4	90°
T_{ak}	,,	PO_4 zu Ca	20°
T_{ah}	,,	PO_4 zu Ca	90°
H_{sk}	Hydroxylapatit	Ca zu PO_4	20°
H_{sh}	,,	Ca zu PO_4	90°
H_{ak}	,,	PO_4 zu Ca	20°
H_{ah}	,,	PO_4 zu Ca	90°

Um eigenstellte Gleichgewichte zu erhalten erfolgten die Fällungen langsam, sodass innerhalb ca. 3 Stunden die erforderlichen Reagensmengen zusammengebracht waren; es wurde dabei auf völlige Fernhaltung von Luftkohlensäure geachtet. Die Präparate wurden bei 105° 3 Stunden getrocknet und davon je eine Probe im elektrischen Ofen bei 1 000° 3 Stunden geglüht.

Zur roentgenographischen Analyse konnte nur die Pulvermethode nach Debye-Scherrer angewendet werden. Es gelang nicht, Einzelkristalle der Phosphate zu erhalten, die gross genug gewesen wären, um einer genauen Vermessung nach anderen Methoden zugänglich zu sein. Einigermassen deutliche Pulveraufnahmen konnten nur mit getrockneten Präparaten erhalten werden. Es war deshalb nicht zu erwarten, die bei der Fällung zunächts auftretenden instabilen Salze, Di- oder Trikalziumphosphat nachweisen zu können, weil während des Trocknungsvorganges erstens durch die verstreichende Zeit und zweitens durch die Temperaturerhöhung die Gleichgewichtseinstellung zur stabilen Phase begünstigt wird.

In Tabelle 2 sind die Resultate der chemischen und roentgenographischen Untersuchungen zusammengestellt.

---

[9]) Die roentgenographischen Untersuchungen wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. E. Brandenberger ausgeführt. Wir danken ihm an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung.

TABLLE 2.

Analyse und Struktur der getrockneten und geglühten Fällungen

Fällungsart		Getrocknet					Geglüht				Struktur
		CaO %	P_2O_5 %	H_2O[1]) %	H_2O[2]) %	CaO/P_5O_5	CaO %	P_2O_5 %	H_2O[3]) %	CaO/P_5O_5	getrockn et geglüh
Ca zu PO_4:	T_{sk}	49,2	42,2	8,6	7,1	2,95	52,9	45,4	1,7	2,95	Hydrox. ⟶ Tri.
	T_{sh}	50,7	42,5	6,8	4,5	3,02	53,1	44,5	2,4	3,02	Hydrox. ⟶ Tri. +Hydrox.
PO_4 zu Ca:	T_{ak}	51,9	40,1	8,0	5,9	3,28	55,2	42,6	2,2	3,28	Hydrox. ⟶ Hydrox. +Tri.
	T_{ah}	53,1	40,7	6,2	4,1	3,30	55,4	42,5	2,1	3,30	Hydrox. ⟶ Hydrox. +Tri.
Ca zu PO_4:	H_{sk}	51,8	42,9	5,3	4,0	3,06	54,0	44,7	1,3	3,06	Hydrox. ⟶ Tri. + Hydrox.
	H_{sh}	52,2	42,7	5,1	3,6	3,10	54,2	44,3	1,5	3,10	Hydrox. ⟶ Tri. + Hydrox.
PO_4 zu Ca:	H_{ak}	54,1	41,3	4,6	3,0	3,32	55,7	42,5	1,8	3,32	Hydrox. ⟶ Hydrox.
	H_{ah}	54,2	41,2	4,6	2,8	3,33	55,8	42,4	1,8	3,33	Hydrox. ⟶ Hydrox.

Theoretische Zusammensetzung: Trikalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$: 54, 21% CaO, 45, 79% P_2O_5
Hydroxylapatit 10 CaO. 3 P_2O_5 . H_2O : 55, 79% CaO, 42, 41% P_5O_5, 1,80% H_2O

[1]) Differenz zu 100. [2]) Glühverlust [3]) Differenz zu 100.

Die Charakterisierung der Struktur erfolgte durch Vergleichsaufnahmen eines natürlichen hydroxylreichen Apatites und Vergleich mit den von T r ö m e l[3]) reproduzierten Aufnahmen der aus CaO—P_2O_5-Schmelzen hergestellten Kalziumphosphate.

Die ungeglühten Präparate weisen sämtlich die Struktur des Hydroxylapatites auf. Die aus Säure gefällten Verbindungen T_s und H_s zeigen eine grössere Interferenzlinienbreite als die aus alkalischer Lösung gewonnenen T_a und H_a, wobei zudem die kaltgefällten Präparate breitere Linien aufweisen als die heissgefällten. Dies zeigt, dass die T_s und H_s höher dispers sind als T_a und H_a und mehr Wasser gebunden enthalten.

Beim Glühen der Präparate bleibt bei den aus alkalischer Lösung gewonnenen Fällungen die Struktur des Hydroxylapatites erhalten, während die aus saurer Lösung gefällten Salze eine mehr oder minder starke Umwandlung in Trikalziumphosphat erleiden. Die Verschärfung der Interferenzen beim Glühen lässt erkennen, dass die Kristallite unter Einfluss der Temperaturhöhung wachsen und ihr Gitter normalisiert wird.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass nur die Fällungen nach H_a, Phosphat zu Kalzium zu einem reinem Hydroxylapatit führen (CaO/P_2O_5=3,33). Bei T_a muss Adsorption von $Ca^{\cdot\cdot}$ angenommen werden, in Uebereinstimmung mit dem grösseren Glühverlust, während T_s und H_s PO_4''' adsorbiert enthält. Die Umwandlung beim Glühen ist dann auf Einbau von PO_4''' in das Gitter des gebildeten Hydroxylapatites zu deuten, wie dies auch schon von T r ö m e l[3]) angenommen wurde.

Zusammenfassend lassen sich aus diesen Untersuchungen folgende Schlüsse ziehen:

Bei der Fällung von Kalziumphosphaten aus Kalkwasser und Phosphorsäure entsteht als stabiles Produkt Hydroxylaptit. Dieser selbst wird rein nur erhalten, wenn die Fällung von der alkalischer Seite her erfolgt. Wird dieses Produkt geglüht, so bleibt die Struktur des Hydroxylapatites erhalten.

Erfolgt umgekehrt die Fällung aus saurer Lösung, so weisen die getrockneten Produkte ebenfalls die Struktur des Hydroxylapatites auf, sie enthalten aber überschüssiges Phosphat. Beim Glühen findet unter Phosphataufnahme in das Kristallgitter mehr oder weniger weitgehende Umwandlung in Trikalziumphosphat statt.

Die Bildung von Di- und Trikalziumphosphat muss aus der elektrometrischen Titrationskurve intermediär angenommen werden. Diese Verbindungen sind aber in wässriger Lösung unstabil und gehen in den oberhalb von pH=5,9 beständigen Hydroxylapatit über.

IV. L ö s l i c h k e i t s b e s t i m m u n g.

Zu den Löslichkeitbestimmungen wurde von reinen Kalklösungen ausgegangen, denen soviel Phosphorsäure zugesetzt war, dass sich Hydroxylapatit quantitativ rein als Bodenkörper bildet. Es wurde ein Ansatz entsprechend 4,458 Millimol=250 mg CaO pro Liter gemacht und in Anwesenheit von 0,50 und 250 mg NaOH pro Liter untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in Abb. 6 aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messpunkte stimmte auf 0,3 mg CaO pro Liter überein.

Die Löslichkeit des Hydroxylapatites steigt mit zunehmender Temperatur schwach an. Durch Analyse der Lösungen sowohl auf CaO als auch auf P_2O_5 wurde festgestellt, dass Hydroxylapatit als solcher in Lösung geht. Das Verhältnis von CaO zu P_2O_5 in den Lösungen betrug 3,33 zu 1.

Durch Zusatz von wenig Natronlauge wird die Löslichkeit stark erniedrigt; bei 200^0 geht sie von 7,5 mg CaO pro Liter $=13{,}4.10^{-6}$ Mol Hydroxylapatit (Mol. Gew. = 1004,9) in Anwesenheit von 50 mg NaOH auf $3{,}4.10^{-6}$ Mol pro Liter zurück. Vermehrter Zusatz von Natronlauge erniedrigt die Löslichkeit nicht wesentlich.

Die Erniedrigung der Löslichkeit des Hydroxylapatites durch Natronlauge ist dadurch erklärlich, dass die Hydrolyse des gelösten PO_4''' zu HPO_4'' in Abwesenheit von NaOH nach der sauren Seite verschoben wird, die Lösung saurer reagiert und entsprechend mehr Hydroxylapatit zu lösen vermag. Durch Anwesenheit überschüssiger OH-Ionen wird diese Hydrolyse rückgängig gemacht.

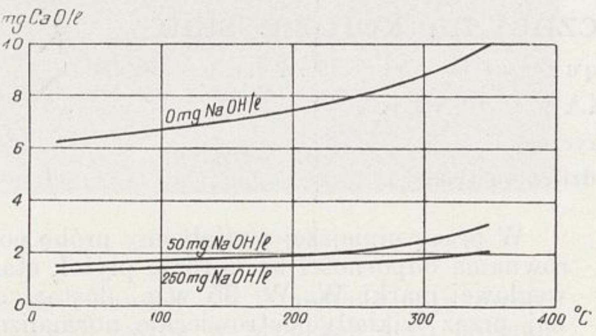


Abbildung. 6.
Löslichkeit von Hydroxylapatit.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur entworfen und ausgeführt, die gestattet Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Stoffe bis nahe an die kritische Temperatur des Wassers auszuführen.

Die Phosphatbestimmung nach Zinzadze mittels Molybdänblau-Reagens wurde nachgeprüft und als geeignet gefunden. Die Reduktionsmethode nach Zinzadze-Osmond wurde als Methode zur Serienanalyse auf absolut-kolorimetrischem Wege ausgestaltet.

Es wurde eine prinzipiell neuartige Kalziumsbestimmungsmethode entwickelt. Sie beruht auf stufenweiser Fällung des Kalziums derart, dass eine stabile Suspension entsteht. Die Trübung der einzelnen Stufen wird fortlaufend gemessen. Aus diesen Messwerten ist ein Auswertungsverfahren gegeben worden. Die Methode gestattet als untere Grenze 10.10^{-6}g CaO auf $\pm 2\%$ zu bestimmen.

An Hand elektrometrischer und roentgenographischer Untersuchungen wurde erkannt, dass von pH=5,9 an als stabile Phase im System $CaO—P_2O_5—NaOH—H_2O$ nur Hydroxylapatit auftritt. Die Verbindungen Di- und Trikalziumphosphat sind in Gegenwart von Wasser nicht stabil.

Je nach dem der Hydroxylapatit aus saurer oder alkalischer Lösung gefällt wird, macht sich Anionen- oder Kationenadsorption bemerkbar. Werden die Produkte geglüht, so bleibt, wenn aus alkalischer Lösung gefällt wurde, die Struktur des Hydroxylapatites erhalten. Erfolgt die Fällung aus saurer Lösung, so findet eine mehr oder weniger weitgehende Umwandlung in Trikalziumphosphat statt, weil adsorbiertes PO_4''' in das Kristallgitter eingebaut wird. Trikalziumphosphat selbst kann nur durch thermische Behandlung erhalten werden.

Mit Systemen, in denen der Kalk frisch durch Phosphorsäure so gefällt wurde, dass Hydroxylapatit als Bodekörper entsteht, wurden Löslichkeitsbestimmungen von 20^0 bis 350^0 in Anwesenheit von 0, 50 und 250 mg NaOH pro Liter vorgenommen.

Die Löslichkeit des Hydroxylapatites steigt mit zunehmender Temperatur schwach an, CaO und P_2O_5 gehen im Verhältnis des Hydroxylapatites von $3^1/_3$ zu 1 in Lösung.

Bei 200^0 beträgt die Löslichkeit des Hydroxylapatites in reinem Wasser ca. $13{,}4.10^{-6}$ Mol pro Liter; durch Anwesenheit von 50 mg NaOH pro Liter wird sie auf $3{,}4.10^{-6}$ Mol pro Liter erniedrigt; bei 250 mg NaOH pro Liter beträgt sie noch $2{,}8.10^{-6}$ Mol pro Liter.

Die Abnahme der Löslichkeit schon durch geringe Mengen Natronlauge wird dahin erklärt, dass die Dissoziation des PO_4'' zu HPO_4'' des leichter löslichen Dikalziumphosphates zurückgedrängt wird.

STRESZCZENIE.

Przyczynek do znajomości układu $CaO - P_2O_5 - NaOH - H_2O$.

Zaprojektowano i wykonano aparaturę umożliwiającą oznaczanie rozpuszczalności ciał trudnorozpuszczalnych w granicach aż do temperatury krytycznej wody.

Zbadano sposób Zinzadze oznaczania fosforanów odczynnikiem z błękitem molibdenowym i uznano go za odpowiedni. Metodę redukcyjną Zinzadze—Osmond rozwinięto w metodę analizy seryjnej na zasadzie kolorymetrii absolutnej.

Podano opartą na nowej zasadzie metodę oznaczania wapnia, polegającą na stopniowym strącaniu wapnia tak, aby powstała trwała zawiesina. Mierzy się zmętnienie powstające na poszczególnych stopniach. Podano sposób ewaluacji tych pomiarów. Sposobem tym można jeszcze oznaczyć $10 \cdot 10^{-6}$ g CaO z dokładnością $\pm$ 2%.

Na podstawie badań elektrometrycznych i rentgenograficznych stwierdzono, że poczynając od pH=5,9 istnieje w systemie $CaO—P_2O_5—NaOH—H_2O$ jako faza trwała jedynie hydroksyloapatyt. Fosforany dwu- i trójwapniowy wobec wody nie są trwałe.

Zależnie od tego, czy hydroksyloapatyt wytrącono z roztworu kwaśnego, czy też zasadowego następowała adsorpcja anionów lub też kationów. W wyżarzonych pro-

duktach strąconych z roztworu alkalicznego budowa krystaliczna hydroksyloapatytu zachowuje się. U strąconych z kwaśnego roztworuna stępuje przy żarzeniu mniej lub więcej daleko idąca przemiana na fosforan trójwapniowy, ponieważ adsorbowany PO_4''' wchodzi do siatki krystalicznej. Sam fosforan trójwapniowy można otrzymać jedynie na drodze termicznej.

Z układami, w których świeżo wytrącono wapń kwasem fosforowym, tak że jako osad powstał hydroksyloapatyt, wykonano pomiary rozpuszczalności w granicach od 20° do 350° wobec 0, i 50 i 250 mg NaOH/l.

Rozpuszczalność hydroksyloapatytu wzrasta w słabym stopniu wraz z temperaturą, przy czym CaO i P_2O_5 przechodzą do roztworu w stechiometrycznym stosunku hydroksyloapatytu: $3^1/_3$ do 1.

Przy 200° rozpuszczalność hydroksyloapatytu w czystej wodzie wynosi ok. $13,4 . 10^{-6}$ mol/l; wobec 50 mg NaOH w litrze spada ona na $3,4 . 10^{-6}$ mol/l; wobec 250 mg/l NaOH wynosi jeszcze $2,8 . 10^{-6}$ mol/l.

Spadek rozpuszczalności spowodowany już przez małe ilości NaOH tłumaczy się tym, że następuje cofnięcie dysocjacji PO_4''' na HPO_4'' łatwiej rozpuszczalnego fosforanu dwuwapniowego.

Wpływ obróbki termicznej na korozję stali

Influance du traitement termique sur la corrosion de l'acier

W. SOŁODKOWSKA i J. JANICKA

Zakład Chemii Fizycznej U. J. P.

Nadeszło 15 października 1938

Ważne dla techniki pytanie, jakie gatunki stali są najbardziej odporne na korozję nie zostało do dnia dzisiejszego całkowicie rozstrzygnięte.

Trudność rozwiązania tego zagadnienia polega na tym, iż czynników wpływających



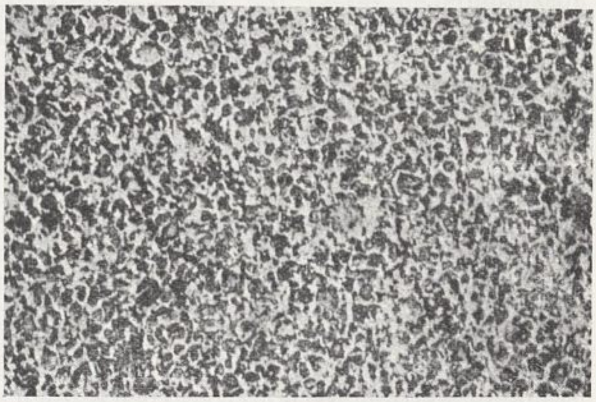
Rycina 1.

na korozję jest bardzo dużo, a samo zjawisko korozji ma przebieg rozmaity i nagół dość skomplikowany, zależnie od rodzaju reakcji odbywających się na powierzchni metalu w zetknięciu się z fazą ciekłą lub gazową otoczenia.

Jeżeli chodzi o stal, to mniejsza, lub większa odporność na korozję jest zależna między innymi od następujących czynników: 1) Składu chemicznego stali, 2) stanu stali tj. faz jakie powstają po obróbce cieplnej, 3) ilości i rodzaju wtrąceń niemetalicznych, 4) wielkości ziarna stali, 5) stanu powierzchniowego próbki.

W pracy niniejszej podjęłyśmy próbę porównania odporności na korozję płytek stali węglowej marki W. W. 35 w.g., dostarczonej przez Zakłady Ostrowieckie, normalizowanej i hartowanej, oraz odpuszczonej po hartowaniu w różnych temperaturach. Stal ta posiada następujący skład chemiczny: C—0,39%; Mn—0,64%; P—0,016%; S—0,020%; Si—0,33%; Cu—0,12%.

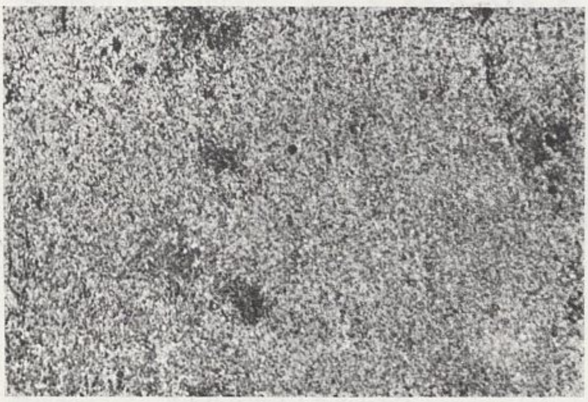
Ponieważ użyty był do badań jeden określony wytop, przeto zarówno skład chemiczny stali, jak też ilość i jakość wtrąceń niemetalicznych można przyjąć za niezmienne. Wszystkie próbki przed pomiarem były przy-



Rycina 2.

gotowane i polerowane w jednakowy sposób. Wskutek tego również i stan powierzchni można było uznać za czynnik stały dla wszystkich płytek badanych. Przy takim założeniu różnice w szybkości korozji płytek w danych warunkach można przypisać li

tylko zmianom stali, związanym z wielkością ziarna i istnieniu tych, czy innych faz. Dla stali węglowej po wyżarzeniu normalizującym otrzymujemy zawsze dwie fazy, a mianowicie: 1) ferryt i 2) perlit, składający się z ferrytu i cementytu. Wielkość ziarna natomiast bywa różna i zależy od temperatury wyżarzania. Mikrofotografje podane na rycinach 1 i 2 uwidoczniają różnicę wielkości ziarna w próbkach stali normalizowanych w 800° i 1000°. Obie próbki były wytrawiane nasyconym roztworem kwasu pikrynowego i fotografowane przy powiększeniu 200-krotnym.



Rycina 3.

Płytki ze stali hartowanej posiadały jednakową wielkość ziarna, dzięki hartowaniu w stałej temperaturze. Natomiast zależnie od temperatury odpuszczenia hartowanych próbek: 200° lub 700°, otrzymuje się różne fazy. Tłumaczy się to tym, że stal hartowana składa się przeważnie z martenzytu, stanowiącego stały roztwór węgla w żelazie, który ulega rozpadowi w czasie odpuszczania. Im wyższa temperatura odpuszczania, tym intensywniej odbywa się rozpad. Na rycinach 3 i 4 podane są mikrofotografie (powiększenie 200) próbek stali hartowanej i odpuszczanej następnie w 200° i 700°, trawionych w kwasie pikrynowym.



Rycina 4.

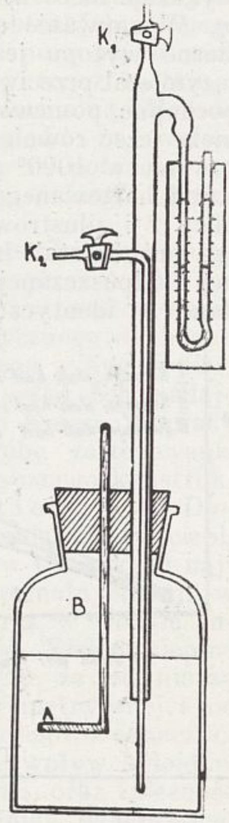
Widoczne jest, że im wyższa temperatura odpuszczania, tym intensywniej płytka zostaje wytrawiona.

Część doświadczalna.

Do zbadania szybkości korozji różnych stali zastosowano metodę absorpcyjną Kröhnkego[1]), która posiada tę zaletę, że daje pełny obraz kinetyki procesu korozji, bez przerywania biegu doświadczenia, jak to się dzieje np. w metodach wagowych.

W pierwszej serii wykonanych pomiarów zbadano próbki stali surowej, znormalizowanej w 1000° oraz w 800°. Badane płytki przed pomiarem czyszczono szmerglem Nr 000, przemywano alkoholem i umieszczano w naczyniu reakcyjnym przedstawionym na rycinie 5, przytwierdzając płytkę parafiną do krążka szklanego *A*.

Naczynie reakcyjne *B* napełniano do połowy roztworem 0,5 *n* KCl i zamykano szczelnie doszlifowanym korkiem, przez który przechodziły rurki, łączące naczynie z manometrem wodnym, oraz ze zbiornikiem tlenu. Szczegółowy opis metodyki pomiaru, znajduje się w pracy



Rycina 5.

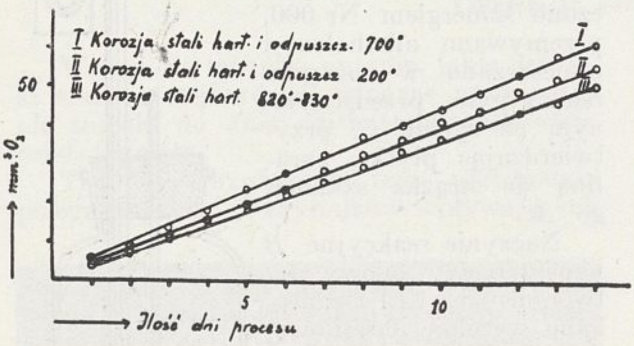
TABLICA 1

Doby	Ilość mm³ pochłoniętego O_2		
	Stal surowa	Stal normaliz. 800°	Stal normaliz. 1000°
1	6,05	5,04	3,56
2	11,34	9,91	8,08
3	16,46	14,43	13,82
4	20,74	19,73	18,52
5	25,58	24,68	22,60
6	30,42	28,85	25,55
7	34,03	32,85	28,50
8	39,83	38,15	33,20
9	44,45	41,97	36,67
10	49,57	46,49	40,06
11	54,61	51,53	43,62
12	60,41	56,40	46,83
13	66,12	61,53	50,30
14	71,33	65,96	53,60

[1]) O. Kröhnke, E. Maass. W. Beck. Die Korrosion I t. 66, (1929).

Ryczkego[2]). Wyniki tej serii pomiarów są podane w tablicy 1 oraz na wykresie 6.

Pomiary wykonano w stałej temperaturze 25°, umieszczając naczynia reakcyjne w dużym termostacie. Z przebiegu krzywych (rycina 6) wynika, że najwięcej pochłania tlenu, a zatym najsilniej koroduje próbka stali surowej. Między korozją próbki normalizowanej w 1000°, a w 800° istnieje bardzo mała różnica, przy tym stal normalizowana w 1000° wykazuje nieco większą odporność na korozję. Wysnuwanie stąd wniosków, że grube ziarno wytopu jest czynnikiem uodporniającym stal przeciwko korozji może być zbyt pochopne, ponieważ przyczyna tego zjawiska może leżeć również w tym, że stal normalizowana w 1000° jest bardziej zbliżona do stanu hartowanego. Pomiary zebrane w tablicy 2 i zilustrowane na wykresie 7 dotyczą próbek stali hartowanej, oraz hartowanej i odpuszczanej w 100° i 700°, które badano w identycznych warunkach, jak po-



Rycina 6.

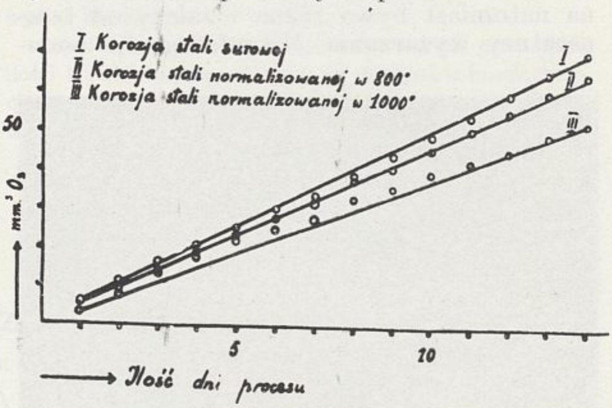
TABLICA 2

Doby	Ilość mm³ pochłoniętego O_2		
	Stal hartowana 820°—830°	Stal hart. i odpuszczana 200°	Stal hart. i odpuszczana 700°
1	4,91	5,15	5,47
2	8,35	8,96	9,08
3	12,52	12,45	14,29
4	15,14	16,57	18,81
5	19,31	21,41	24,45
6	23,08	24,66	28,45
7	26,68	29,18	33,76
8	30,94	33,62	38,05
9	34,87	37,82	41,63
10	38,72	42,58	45,98
11	41,09	45,75	49,03
12	44,61	50,03	54,04
13	47,64	53,60	59,42
14	51,49	56,93	62,83

przednie tj. w roztworze 0,5 *n* KCl i stałej temperaturze 25°. Jak wynika z wykresu 7 najbardziej odporna na korozję jest stal hartowana, a najmniej stal hartowana i odpuszczana w 700°.

[2]) Przemysł chem. z. 22, 474 (1938)

W tym przypadku szybkość korozji poszczególnych próbek idzie w parze z intensywnością nagryzania tych płytek w kwasie pikrynowym i może być uzasadniona rozpadem martenzytu, wzrastającym w miarę wzrostu temperatury odpuszczenia.



Rycina 7.

Streszczenie.

Zbadano za pomocą metody absorpcyjnej szybkość korozji następujących próbek stali węglowej poddanych różnej obróbce termicznej: 1) surowej, 2) normalizowanej w 800°; 3) normalizowanej w 1000°; 4) hartowanej w 820—830°; 5) hartowanej i odpuszczanej w 200°; 6) hartowanej i odpuszczanej w 700°.

Ustalono, że najsilniej ulega korozji płytka stali surowej, zaś płytka stali normalizowanej w 1000° jest słabiej korodowana, niż próbka stali znormalizowanej w 800°.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der thermischen Bearbeitung einiger Sorten gekühlter Stähle wurde nach der Absorptionsmethode[2]) gemessen. Folgende Stähle wurden untersucht: 1) Rohstahl; 2) Rohstahl; normalisiert bei 800°; 3) Rohstahl normalisiert bei 1000°, 4) Rohstahl, gehärtet bei 820°—830°; 5) Rohstahl gehärtet und abgelassen bei 200°; 6) Rohstahl, gehärtet und abgelassen bei 700°.

Es wurde festgestellt dass Platten aus Rohstahl am stärksten korrodiert werden, und dass Platten, welche bei 1000° normalisiert wurden, schwächer korrodiert werden, als solche, diebei 800° normalisiert worden sind. Gehärteter Stahl ist widerstandsfähiger gegen Korrosion, als Stahl, welcher erst gehärtet und dann abgelassen wurde. Je höher die Temperatur des Ablassens war, um so weniger widerstandsfähig gegen Korrosion war die erhaltene Stahlprobe.

PIŚMIENNICTWO.

P. Wiessner, Techn. Ind. Schweiz. Chem. Ztg. **14**, 73, (1931).

P. G. Vetty, Iron Age, **128**, 868 (1931).

M. Centweszwer i M. Staumanis, Z. physik. Chem. **128**, 369. (1927).

Badania termochemiczne nad korozją żelaza i stali.

Études thermochimiques sur la corrosion du fer et de l'acier

W. SOŁODKOWSKA, M. OCHOCKA i M. WOJCIECHOWSKA
Zakład Chemii Fizycznej U. J. P.

Nadeszło 12 października 1938

Zagadnienie korozji żelaza i stali, ze względu na doniosłość tego problemu w technice, było przedmiotem licznych badań zarówno praktycznych, jak i teoretycznych. Jednakże dopiero w ostatnich czasach badania W. Palmaera[1]), M. Centnerszwera[2]), Manna[3]) i innych przyczyniły się do wyjaśnienia i ilościowego ujęcia tego zjawiska.

W myśl dzisiejszych poglądów proces rozpuszczania się i rdzewienia stopów metalicznych należy do kategorii procesów „elektrochemicznych", których szybkość jest mniejsza od szybkości dyfuzji odczynnika z roztworu do powierzchni granicznej metalu. Miarodajna jest tutaj „teoria ogniw lokalnych" de la Rive'a i Palmaera, według której szybkość rozpuszczania się badanego stopu jest proporcjonalna do sumy natężeń prądu we wszystkich ogniwach lokalnych, istniejących w danej chwili na powierzchni stopu. Ostatnie badania Pietscha i Josephy'ego[4]), i Rehbindera[5]), zarówno jak Centnerszwera i Hellera[6]), wnoszą jeszcze jeden nowy czynnik do teoretycznych rozważań nad istotą korozji, tłumacząc mechanizm rozszczepienia siatki krystalicznej metalu pod wpływem otaczającego ośrodka zjawiskami adsorpcji. W przypadku metali chemicznie czystych adsorpcja jest zlokalizowana w pewnych punktach, zwanych „centrami aktywnymi", znajdujących się przeważnie na krawędziach kryształu. Ilość tych centrów aktywnych jest jednakże nie duża i tym się tłumaczy, że metale czyste rozpuszczają się stosunkowo wolno. Obecność domieszek w stopach metalicznych takich, jak żelazo i stal zwiększa wydatnie ilość miejsc aktywnych, a co za tym idzie, zwiększa szybkość korozji.

Większość metod, stosowanych dotychczas do badań nad korozją żelaza i stali opierała się na pomiarach strat na wadze metalu w czasie procesu korozji, lub oznaczeniu ilości pochłoniętego tlenu. Opracowano także szereg szybkich metod (Schleicher, Tödt, Duffek[7,8]) elektrochemicznych, opartych na zmianach potencjału danego metalu, jako elektrody zanurzonej w roztworze zawierającym jony tegoż metalu i zestawionej z elektrodą normalną. Metody elektrochemiczne, ze względu na wpływ najrozmaitszych czynników na potencjał badanej elektrody, nie dają pełnego obrazu zjawiska korozji.

Pierwsze próby termochemicznego ujęcia procesu korozji, podjęte przez A. Dorabialską i E. Turską[9]) i zastosowania mikrokalorymetru adiabatycznego do badań nad szybkością korozji żelaza w kwasie siarkowym, dowiodły, że przyrząd ten nadaje się dobrze do tego rodzaju badań. W pracy niniejszej podjęłyśmy próbę zastosowania mikrokalorymetru adiabatycznego konstrukcji W. Świętosławskiego i A. Dorabialskiej do mierzenia efektu cieplnego korozji żelaza i stali w warunkach najbardziej zbliżonych do normalnych, tj. w słabych roztworach soli oraz w wodzie zawierającej dwutlenek węgla. Efekty cieplne tych procesów są tego rzędu, że jedynie za pomocą metody mikrokalorymetrycznej, a nie żadnej innej, można je ilościowo oznaczyć. Poza tym zbadano także wpływ koloidów na przebieg zjawiska korozji, oraz zależność korozji od zmian wykładnika wodorowego roztworu.

Sposób wykonania pomiaru.

Mikrokalorymetr (rycina 1) przystosowany do pomiarów szybkości korozji składa się z naczynia szklanego, (⌀ 4 cm, wysokości 5,3 cm), zawierającego badaną płytkę żelaza lub stali, umieszczonego centrycznie w szklanej bombie *A* i zamkniętego szczelnie szlifowaną pokrywką, przez którą przechodzą dwie rurki szklane. Jedna z nich sięgająca do dna naczyńka, służyła do wprowadzania powietrza tłoczonego za pomocą specjalnego aspiratora, co umożliwiało: 1°) utrzymanie stałej prężności cząstkowej tlenu w cieczy, 2°) mieszanie cieczy, znajdującej się w naczyńku. Mieszanie to nie powodowało dodatkowego efektu cieplnego, ponieważ tłoczone powietrze nasycano parą wodną i przepuszczano wpierw przez

---

1) W. Palmaer, Korrosion u. Metallschutz, **2**, 35 (1926); — *The corrosion of metals*, I Handlingar, 93, Stockholm (1929); II part, Handlingar, 108 (1931)

2) M. Centnerszwer i M. Straumanis, Z. physik. Chem. A. **161**, 421 (1933); **118**, 415 (1925)

3) H. Mann, Korrosion u. Metallschutz, Nr. 6 u. 7 (1933)

4) E. Pietsch i E. Josephy, Z. Elektrochem. **37**, 823 (1931)

5) Rehbinder, Z. physik. Chem., A, **129**, 163 (1927)

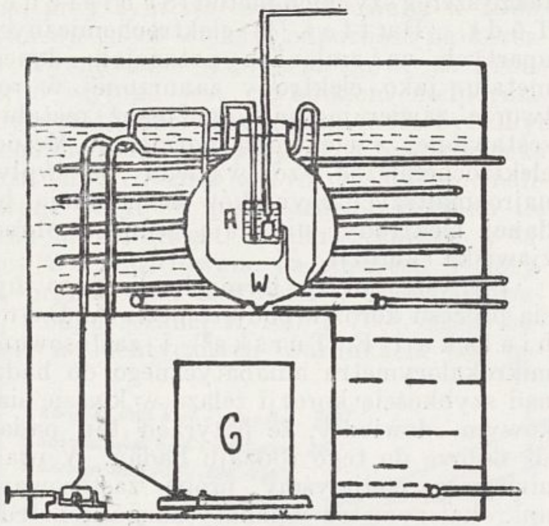
6) M. Centnerszwer i W. Heller, J. chim. phys., **34**, 217 (1937)

7) F. Tödt, Korrosion u. Metallschutz, **5**, 169 (1929).

8) P. Duffek, Korrosion u. Metalschutz, **11**, 25 (1928).

9) A. Dorabialska i E. Turska, Przemysł chem., **20** 285 (1936).

wężownicę, znajdującą się w termostacie, gdzie przyjmowało temperaturę kalorymetru. Druga rurka, pozwalająca na odpływ powietrza, służyła jednocześnie do przeprowadzenia jedwabnych nitek, podtrzymujących płytkę metalu. Na tych obu rurkach, przeprowadzonych nazewnątrz przez korek bomby szklanej był zawieszony kalorymetr właściwy w osłonie szklanej.



Rycina 1.

Płaszcz szklany umieszczano w dużym termostacie metalowym pojemności 70 litrów, zaopatrzonym w mieszadło powietrzne i termometr Beckmana. We wnęce termostatu ustawiono galwanometr zwierciadłowy, chroniąc go w ten sposób od zmian temperatury otoczenia. Galwanometr łączono z termoparą, której jedno spojenie przymocowane było do naczyńka szklanego; drugie spojenie wlutowane w stop Wooda, umieszczone było w zagłębieniu znajdującym się u dołu bomby szklanej.

Pomiar właściwy można rozpocząć wówczas, gdy galwanometr znajduje się w pozycji zerowej. Jest to dowodem, że nastąpiło wyrównanie temperatur poszczególnych części układu. Notujemy wówczas temperaturę, wykazywaną przez termometr Beckmanna i czas rozpoczęcia pomiaru. Następnie przez cały okres trwania danej przemiany cieplnej ogrzewamy lub oziębiamy wodę w zbiorniku tak, aby wskazówka galwanometru stale utrzymywała swą pozycję zerową i co 15 minut notujemy temperaturę.

Efekt cieplny korozji obliczamy z równania $Q=K.\Delta t$ gdzie K oznacza pojemność cieplną kalorymetru właściwego wraz z zawartością, Δt—przyrost temperatury w ciągu godziny. Dzieląc otrzymaną wartość przez ilość cm² powierzchni korodowanej, otrzymujemy efekt cieplny, wyrażony w kal/godz.cm² powierzchni płytki.

$$Q=K.\Delta t. \text{ kal/godz. cm}^2$$

Pomiary prowadzono w sposób ciągły i długotrwały (od 120 do 200 godz.), co pozwalało na całkowite zorjentowanie się w charakterze zjawiska.

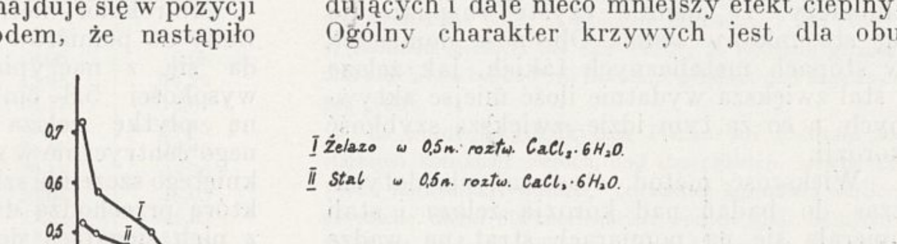
Pomiary korozji żelaza i stali.

Badane płytki żelaza i stali o rozmiarach 2 cm · 2 cm miały skład chemiczny następujący:

	żelazo	stal
C	0,11 %	0,60 %
P	0,044%	0,050%
Mn	0,50 %	1,04 %
S	0,020%	0,027%
Cu	0,14 %	0,16 %
Si	0,07 %	0,28 %

Czyszczono je szmerglem Nr 000, pokrywano boki oraz jedną stronę warstwą parafiny, następnie umieszczano w szklanym naczyńku kalorymetrycznym, które napełniano cieczą w ten spsób, aby płytka była całkowicie zanurzona. W czasie pomiaru mieszano ciecz w naczyńku prądem wtłaczanego powietrza, co pozwalało na wyrównanie stężenia otaczającej płytkę cieczy. Pomiary, zestawione w tablicach 1 i 2 oraz zilustrowane wykresem (rycina 2), dotyczą: a) płytki żelaznej i b) stalowej, których efekt rdzewienia mierzono w identycznych warunkach w $0{,}5n CaCl_2.6H_2O$, bez dostępu CO_2.

Jak widać z wykresu, stal zachowuje się bardziej odpornie wobec czynników korodujących i daje nieco mniejszy efekt cieplny. Ogólny charakter krzywych jest dla obu



Rycina 2.

Tablica 1

Żelazo w 0,5*n* roztw. $CaCl_2.6H_2O$.			
Godz. procesu	$\Delta t/g$.	$K.\Delta t$	$Q/cm^2.g$
1	0,144	2,88	0,72
6	0,115	2,30	0,57
23	0,100	2,00	0,50
31	0,080	1, 0	0,40
45	0,077	1,54	0,38
50	0,070	1,40	0,35
70	0,060	1,20	0,30
74	0,060	1,20	0,30
94	0,060	1,20	9,30
122	0,060	1,20	0,30
124	0,057	1,14	0,28
143	0,060	1,20	0,30
150	0,060	1,20	0,30
164	0,062	1,24	0,31
170	0,055	1,10	0,27
194	0,048	0,96	0,24
214	0,047	0,94	0,23
219	0,045	0,90	0,22
237	0,042	0,84	0,21
240	0,040	0,80	0,20

Tablica 2

Stal w 0,5*n* roztw. $CaCl_2.6H_2O$.			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K.\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,100	2,09	0,52
6	0,095	1,99	0,49
26	0,085	1,78	0,44
33	0,070	1,53	0,38
48	0,068	1,42	0,35
57	0,066	1,38	0,34
75	0,066	1,38	0,34
79	0,061	1,27	0,32
102	0,060	1,25	0,31
105	0,060	1,25	0,31
121	0,060	1,25	0,31
124	0,058	1,20	0,30
149	0,055	1,14	0,28
164	0,060	1,25	0,31
177	0,060	1,25	0,31
195	0,052	1,08	0,27
200	0,050	1,03	0,25
215	0,046	0,96	0,24
218	0,043	0,90	0,22

Tablica 3

Żelazo w wodzie			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K.\Delta t$	Q/cm_2g
1	0,100	2,48	0,62
5	0,090	2,23	0,56
35	0,087	2,16	0,54
41	0,083	2,06	0,51
60	0,075	1,86	0,46
82	0,065	1,61	0,40
92	0,065	1,61	0,40
113	1,070	1,73	0,43
130	0,066	1,64	0,41
138	0,056	1,39	0,35
160	0,053	1,31	0,33
180	0,050	1,24	0,31
186	0,048	1,19	0,30
200	0,042	1,09	0,26
213	0,038	0,94	0,23
226	0,038	0,94	0,23

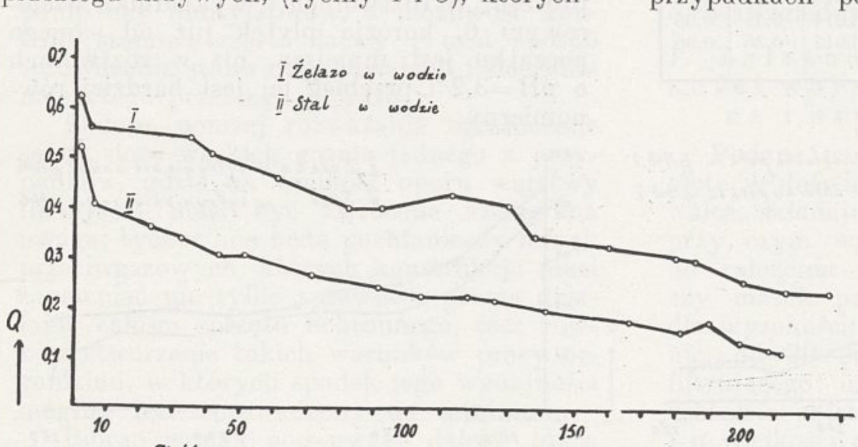
Tablica 4

Stal w wodzie			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K.\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,120	2,09	0,52
6	0,094	1,64	0,41
23	0,085	1,48	0,37
43	0,070	1,22	0,30
51	0,070	1,22	0,30
71	0,060	1,08	0,27
92	0,058	1,01	0,25
104	0,052	0,90	0,22
126	0,050	0,87	0,22
141	0,046	0,80	0,20
166	0,042	0,73	0,18
171	0,038	0,66	0,16
190	0,041	0,71	0,18
199	0,033	0,57	0,14
218	0,030	0,52	0,13
222	0,029	0,50	0,12

płytek jednakowy i wykazuje spadek efektu cieplnego w miarę coraz bardziej postępującej pasywacji płytki.

Dane w tablicy 3 i 4 dotyczą korozji płytek żelaznej i stalowej w zwykłej wodzie zawierającej dwutlenek węgla. Efekt cieplny korozji jest w tym przypadku również bardzo mały (rycina 3). Bardziej zaznaczający się efekt cieplny korozji w roztworach soli, wskazywałby na pewien wpływ przewodnictwa roztworu.

Tablice 5 i 6 zawierają dane pomiarów wykonanych na płytkach żelaznej i stalowej, zanurzonych w 5% roztworze mannitu, zaś tablice 7 i 8 dotyczą płytek zanurzonych w 0,5% roztworze żelatyny. Wpływ hamujący tych ośrodków przejawia się jasno w przebiegu krzywych, (ryciny 4 i 5), których



Rycina 3.

Tablica 5

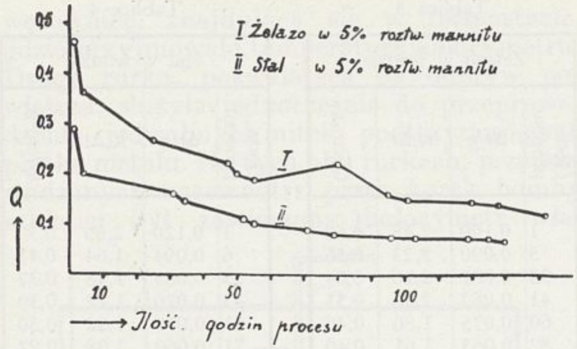
Żelazo w 5% roztw. mannitu			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K.\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,090	1,84	0,46
4	0,070	1,43	0,35
24	0,052	1,06	0,26
46	0,042	0,86	0,21
50	0,038	0,78	0,19
55	0,037	0,76	0,19
78	0,042	0,86	0,21
94	0,031	0,63	0,15
100	0,030	0,61	0,14
119	0,030	0,61	0,14
127	0,029	0,61	0,14
142	0,024	0,49	0,12

Tablica 6

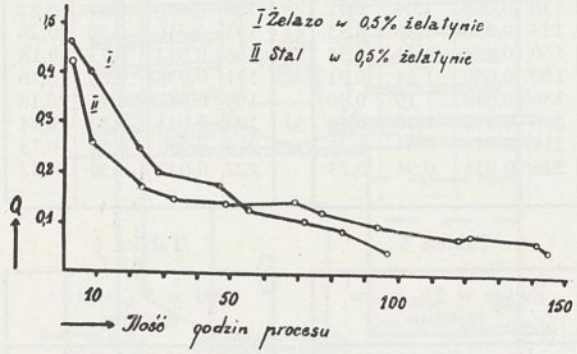
Stal w 5% roztw. mannitu			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K.\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,055	1,14	0,28
4	0,040	0,83	0,20
31	0,030	0,62	0,15
34	0,028	0,60	0,15
52	0,021	0,44	0,11
54	0,020	0,42	0,10
71	0,018	0,38	0,09
79	0,016	0,34	0,08
96	0,015	0,31	0,08
103	0,014	0,30	0,07
119	2,015	0,31	0,08
125	0,015	0,31	0,08
130	0,014	0,29	0,07

spadek jest znacznie mniej stromy niż w przypadkach poprzednich. W myśl teorii adsorpcyjnej wpływ hamujący koloidów tłumaczy się tym, że cząsteczki koloidów są łatwiej adsorbowane przez „centra aktywne" metalu, niż jony $H^{\cdot}$, i osłaniają w ten sposób powierzchnię płytki.

Przeprowadzono również pomiary kalorymetryczne żelaza i stali w roztworach o wykładniku wodorowym $pH=3,2$, oraz $pH=6$. Dane doświadczalne są podane w tablicach: 9, 10, 11, 12, oraz zilustrowane wykresami 6 i 7.



Rycina 4.



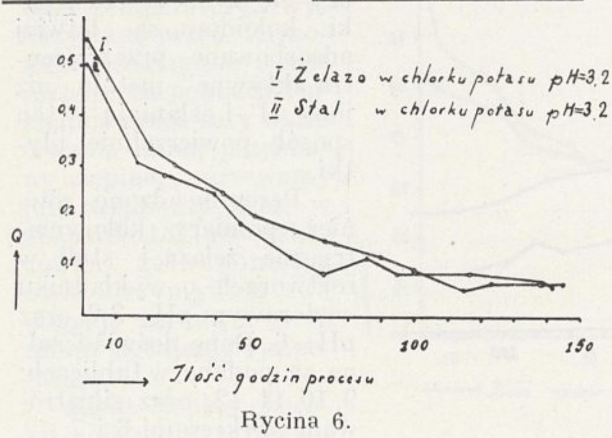
Rycina 5.

Tablica 7

Żelazo w 0,5% roztw. żelatyny			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,090	1,83	0,46
10	0,079	1,60	0,40
22	0,050	1,01	0,25
28	0,038	0,77	0,19
46	0,035	0,71	0,18
55	0,026	0,53	0,13
72	0,022	0,45	0,11
83	0,018	0,36	0,09
96	0,012	0,26	0,06

Tablica 8

Stal w 0,5% roztw. żelatyny			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	$Q/cm\ g$
2	0,075	1,64	0,41
7	0,047	1,03	0,26
23	0,031	0,68	0,17
32	0,027	0,59	0,15
49	0,025	0,55	0,14
70	0,022	0,59	0,15
76	0,028	0,50	0,12
95	0,019	0,41	0,10
118	0,015	0,33	0,08
121	0,016	0,35	0,09
142	0,014	0,31	0,08
144	0,012	0,26	0,06



Rycina 6.

Tablica 9

Żelazo w chlorku potasu $pH=3,2$			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,088	2,20	0,55
20	0,053	1,33	0,33
26	0,050	1,25	0,31
42	0,040	1,00	0,25
73	0,026	0,65	0,16
76	0,025	0,63	0,15
90	0,020	0,50	0,12
100	0,014	0,35	0,09
115	0,012	0,30	0,07
122	0,009	0,22	0,06
138	0,012	0,30	0,07
145	0,012	0,30	0,07

Tablica 10

Stal w chlorku potasu $pH=3.2$			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,081	2,00	0,50
17	0,050	1,24	0,31
25	0,045	1,11	0,28
40	0,040	0,99	0,25
48	0,030	0,74	0,18
63	0,020	0,50	0,12
73	0,014	0,35	0,09
86	0,020	0,50	0,12
95	0,014	0,35	0,09
117	0,014	0,35	0,09
139	0,012	0,30	0,07
142	0,010	0,24	0,06

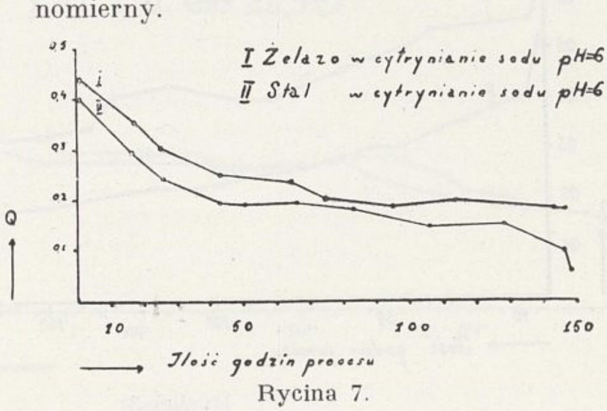
Tablica 11

Żelazo w cytrynianie sodu $pH=6$			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,085	1,72	0,43
17	0,070	1,42	0,35
25	0,060	1,17	0,30
43	0,050	1,01	0,25
65	0,047	1,11	0,23
73	0,045	0,91	0,22
94	0,038	0,77	0,20
114	0,040	0,81	0,21
143	0,039	0,79	0,19
147	0,037	0,77	0,18

Tablica 12

Stal w cytrynianie sodu $pH=6$			
Godz. procesu	$\Delta t/g$	$K\Delta t$	Q/cm^2g
1	0,081	1,61	0,40
16	0,060	1,20	0,29
24	0,052	1,04	0,25
43	0,040	0,80	0,20
50	0,039	0,78	0,19
66	0,040	0,80	0,20
84	0,035	0,70	0,18
106	0,034	0,68	0,16
129	0,036	0,69	0,17
146	0,020	0,40	0,10
149	0,012	0,24	0,06

Porównując przebieg krzywych na rycinach 6 i 7 widzimy, że w roztworach o wykładniku wodorowym 3,2, korozja, tak płytki żelaznej, jak stalowej, zaznacza się znacznie silniej, zwłaszcza w pierwszych godzinach procesu. W roztworach o wykładniku wodorowym 6, korozja płytek już od samego początku jest mniejsza, niż w roztworach o pH=3,2 i przebieg jej jest bardziej równomierny.



Rycina 7.

STRESZCZENIE.

Zbadano za pomocą mikrokalorymetru adiabatycznego szybkość korozji żelaza i stali w wodzie, w roztworach wodnych soli oraz w 5% roztworze mannitu i 0,5% roztworze żelatyny. Stwierdzono, że stal zachowuje się odporniej wobec czynników korodujących niż żelazo. Ustalono, że efekt cieplny korozji zarówno żelaza, jak i stali jest najmniejszy w roztworze żelatyny, największy zaś w roztworach soli. Zbadano poza tym zachowanie się płytek w roztworach buforowych o $pH=3,2$ i $pH=6$ i stwierdzono, że im mniejsze stężenie jonów wodorowych otaczającego ośrodka, tym płytki prędzej się pasywują i ogólny efekt ciepła korozji jest mniejszy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Thermochemische Studien zur Korrosion von Eisen und Stahl.

Die Geschwindigkeit der Korrosion des Eisens und des Stahls in Wasser, in wässrigen Salzlösungen, in einer 5%-igen Mannitlösung und in einer 5%-igen Lösung von Gelatine wurde mittels des adiabatischen Mikrokalorimeters untersucht. Es wurde festgestellt, dass Stahl sich widerstandssfähiger gegen die korrodierenden Einflüsse erweist als Eisen. Der Wärmeeffekt der Korrosion des Eisens sowie des Stahls ist am kleinsten in Lösungen von Gelatine und am grössten in Salzlösungen. Ausserdem wurde das Verhalten der Platten in Pufferlösungen von $pH=3,2$ bis $pH=6$ untersucht und festgestellt, dass je kleiner die Konzentration der Wasserstoffionen der Lösung ist, um so schneller die Platten passiviert werden und daher der allgemeine Wärmeeffekt der Korrosion desto kleiner ausfällt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Józef Piłsudski Universität, Warszawa.

Obliczanie oporów warstwy filtrującej w pochłaniaczach przeciwgazowych

Le calcul des résistances de la masse filtrante dans des cartouches antigaz

M. ŚWIDEREK

Nadeszło 15 października 1938

Rozwój techniki adsorpcyjnej i postępowań bezpośrednio z nią związanych nasuwa szereg zagadnień, które choć często nie mogą być zaliczane do zadań dotychczas niespotykanych, to jednak rozważane pod innym niż dotychczas kątem widzenia wymagają ponownego rozpatrzenia.

Do zagadnień tego typu zaliczyć należy możność obliczania oporów, jakie stawiają przepływającym przez nie gazom warstwy ułożone z ziarnistych materiałów chłonnych. Ich wysokość decydować może o konstrukcji aparatury, jej wielkości, doborze pomp czy wentylatorów, a możliwość kontroli stanowi często łatwy i tani sposób sprawdzania stanu całej instalacji i śledzenia należytego przebiegu procesu.

Podane poniżej rozważania ograniczone są do dość wąskich granic jednego z przypadków, gdzie na wielkość oporu warstwy filtrującej musi być zwrócona szczególna uwaga; tyczyć one będą pochłaniaczy masek przeciwgazowych, których konstrukcja musi zapewniać nie tylko sprawne i pewne działanie całości sprzętu ochronnego, lecz również stworzenie takich warunków pracy organizmu, w których spadek jego wydajności mógłby być sprowadzony do minimum.

Biorąc jednak pod uwagę daleko idącą analogię między czynnikami decydującymi o wielkości oporów w aparatach nawet bardzo różnej wielkości, można mieć nadzieję, że wyniki przeprowadzonych prób okazać się mogą pożyteczne przy badaniach tego samego zjawiska również w skali o wiele większej.

Opór warstwy filtrującej zależy przede wszystkim od: 1) wysokości warstwy, 2) wielkości ziarna materiału chłonnego, 3) liniowej szybkości powietrza. Dalsze czynniki jak kształt ziarna i kształt całej warstwy wywierać mogą wpływ pośredni, wyrażający się raczej w różnej zależności oporu od szybkości powietrza, nie decydujący jednak o bezwzględnych jego wartościach.

1. Zależność oporu od wysokości warstwy, wielkości ziarna i szybkości powietrza.

Podane poniżej rezultaty zostały osiągnięte w doświadczeniach z filtrami kształtu walca, składającymi się z węgla aktywnego, przy czym wymiary warstw, dostosowane do założenia — zbadania oporu pochłaniaczy masek przeciwgazowych — wahały się dla wysokości: od 10 do 200 mm, dla średnic: od 20 do 120 mm. Jako materiału filtrującego użyto węgla w ziarnach w kształcie zbliżonym do prostopadłościanów i o wielkości od 2,5 do 1 mm.

Opory warstw mierzono za pomocą manometrów pochyłych, które przy średnich

TABLICA 1.

d mm	h mm	640 cm/m	Opór w mm słupa wody przy v= 1 270	2 550	3 820	6 370	9 560	h/d
0,85	8,5	2,3 (2,5)	4 (4)	11 (9)	18 (16)	39 (37)	80 (80)	10
	13,6	3 (4)	6 (7)	18 (18)	32 (31)	68 (67)	132 (130)	16
	23,8	7 (7)	14 (15)	37 (37)	62 (60)	129 (125)	—	28
	34,0	8 (10)	22 (23)	52 (56)	83 (90)	185 (185)	—	40
1,25	13,8	3 (4)	4 (5)	12 (10)	20 (18)	42 (41)	92 (91)	11
	22,5	5 (4 5)	7 (8,5)	20 (21)	35 (35)	75 (76)	143 (144)	18
	38,8	9 (8)	17 (17,5)	37 (42)	62 (68)	132 (140)	—	31
	55,0	10 (11)	24 (23)	58 (63)	98 (101)	195 (195)	—	44
1,75	24,5	4 (3,5)	6 (6)	15 (15)	27 (26)	58 (58)	102 (110)	14
	40,3	6 (6)	13 (12)	30 (29)	47 (48)	97 (100)	183 (184)	23
	63,0	9 (9)	25 (21)	52 (50)	90 (80)	170 (165)	—	36
	99,8	14 (14)	32 (35)	84 (84)	141 (133)	—	—	57
2,25	40,5	6 (5)	11 (10)	24 (24)	38 (40)	81 (85)	153 (158)	20
	72,0	8 (8)	17 (18)	39 (43)	66 (70)	141 (144)	—	32
	126,0	17 (14)	35 (34)	78 (82)	130 (130)	—	—	56
	180,0	25 (20)	51 (50)	125 (120)	—	—	—	80

d — średnica ziarna w mm, *h* — wysokość warstwy w mm.
v — szybkość liniowa powietrza w cm/min.

wartościach dawały dokładność pomiaru w granicach ± 2 mm słupa wody.

W tablicy 1 podane są wyniki pomiarów przy użyciu filtrów różnej średnicy i przy różnych szybkościach powietrza; te dwa warunki ujęte są w jedną wartość — szybkości liniowej.

Warstwę filtrującą można rozważać jako układ wielu kanalików utworzonych z przestrzeni między-ziarnowych, a za główną przyczynę oporu — tarcie gazów o ścianki tych przewodów. Na całkowitą wartość oporu składają się opory powstające w kanałach, będących jak gdyby sumą wnęk między ziarnami w ich pojedyńczej warstwie i wartość ta wzrasta w stosunku do ilości takich właśnie pojedyńczych warstw.

Układając wartości z tablicy 1 według ilości pojedyńczych warstw jednoziarnowych w filtrze, a więc w przybliżeniu według stosunku $h : d$, łatwo zauważyć, że opory mierzone przy stałej szybkości liniowej układają się z wystarczającą dokładnością w liniową funkcję tego stosunku. Obliczono opory w założeniu słuszności tego przypuszczenia według ogólnego równania:

$$r_{v = \text{const.}} = K_v \cdot \frac{h}{d} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

W tablicy 1 podano je w nawiasach.

Wartości obliczone zgadzają się dość dobrze z danymi doświadczalnymi, różnice bowiem rzadko przewyższają błąd doświadczenia. Ogólnie można zauważyć, że przeciętne względne odchylenie wartości obliczonych od znalezionych zmniejsza się w miarę wzrostu szybkości powietrza, a więc i wielkości oporu, co zdaje się świadczyć, że główne źródło błędów leży w trudnościach technicznych, związanych z równomiernym ułożeniem ziarn w warstwy różnej wysokości i średnicy. Dodatkowym źródłem błędów są prawdopodobnie zaburzenia aerodynamiczne, których wpływ na obserwowane zjawisko jest skomplikowanej natury i trudnoby go było ująć w wartości liczbowe.

Obliczone wartości spółczynnika k z równania (1) podane w tablicy 2 są funkcją liniowej szybkości v powietrza.

TABLICA 2

v—	640;	1270;	2550;	3820;	6370;	9560;
k—	0,25;	0,52;	1,3;	2,1;	4,3;	8,0;

Zależność tę można wyrazić ogólnym równaniem

$$k = n \cdot v^m \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

w których przybliżone wartości spółczynników wynoszą:

$$n = 5{,}77 \cdot 10^{-5}$$
$$m = 1{,}29$$

Wstawiając do równania (1) znalezioną wartość k, otrzymujemy równanie

$$r = 5{,}77 \cdot 10^{-5}\, v^{1{,}29} \cdot \frac{h}{d} \quad . \quad . \quad (3)$$

a wprowadzając ze względów rachunkowych zamiast szybkości liniowej v, całkowitą ilość powietrza (V w cm^3/min.) przepływającą przez filtr o średnicy D cm, wysokości h mm, ułożonej z ziarn o średnicy d mm otrzymujemy:

$$r = 7{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{V^{1{,}29}}{D^{2{,}58}} \cdot \frac{h}{d} \quad . \quad . \quad (4)$$

Równanie to, w granicach przeprowadzonych prób, spełniane jest z wystarcza-

jącą w praktyce dokładnością (tablica 3) i pozwala na obliczenie oporów warstw filtrujących o wielkości (szczególnie wysokości) zbliżonej do oporów warstw filtrujących przeciwgazowych pochłaniaczy indywidualnych i schronowych.

TABLICA 3

D cm	d mm	h mm	V l	r obl. mm	r znal. mm
4	0,85	25	12	12,6	14
6	0,85	25	12	4,5	4
5	1,25	100	25	50	52
5	1,25	100	75	208	194
5	1,75	70	25	24,9	22
5	1,75	100	25	35,6	34
5	1,75	100	75	148,5	140
6	2,25	40	75	23,0	26
6	2,25	100	25	27,6	23
4	2,25	210	8	21	23,0
12	2,25	100	72	10,5	10
12	2,25	40	72	8	10
4	2,5	25	48	26,0	22,0
4	3,5	50	16	8	7

2. Wpływ kształtu ziarna.

Próby opisane powyżej przeprowadzone były z węglem o ziarnie w kształcie zbliżonym do prostopadłościanu, nie można więc było twierdzić a priori, że równanie znalezione będzie dawało równie zadawalające wyniki dla węgli w ziarnie, którego kształty będą zbliżone do innego typu bryły geometrycznej.

Dla sprawdzenia do jakiego stopnia zauważone zależności są słuszne i w innych przypadkach, przeprowadzono porównawcze pomiary oporów filtrów z ziarn innego rodzaju.

W tym celu użyto dwu węgli: jednego z ziarnek nieforemnych, przy czym najwięcej zbliżoną bryłą, którą możnaby było opisać na przeciętnym ziarnie była kula i drugi uformowany w ziarna regularne o kształcie walców.

Z tablicy 4 wynika, że równanie (4) słuszne jest dla ziarn nieforemnych, natomiast w przypadku stosowania ziarn regularnych występują przy wyższych oporach dość znaczne odchylenia, przy czym wartości obliczone są mniejsze od znalezionych.

TABLICA 4.

D cm	d mm	h mm	V l	r obl. mm	r znal. mm
Ziarna nieforemne					
4	1,25	40	8	8	8
4	1,25	100	32	114	121
4	1,25	100	48	192	208
4	2,25	100	48	109	107
6	1,25	100	18	19,5	21
6	2,25	40	18	4	4
Ziarna formowane					
4	2,25	40	8	4	5
4	2,25	40	48	43	43
4	2,25	100	16	26	27
4	2,25	100	32	63	80
4	2,25	100	48	107	148
6	2,25	100	108	107	140

Zjawisko to związane jest zapewne ze sposobem układania się regularnych ziarn, między którymi tworzą się kanaliki węższe od kanałów między ziarnami nieforemnymi. Skutkiem małych przekrojów wolnych przejść następować mogą zaburzenia aerodynamiczne przy szybkościach mniejszych aniżeli przy istnieniu kanałów szerszych. W przypadku ziarn o nieregularnym kształcie, zaburzenia takie powstają prawdopodobnie dopiero przy szybkościach znacznie większych, na co wskazywałby fakt zwiększających się odchyleń przy oporach około 200 mm.

3. Opór filtrów z ziarn różnej wielkości.

Materiał chłonny, jest stosowany do filtrów tylko wyjątkowo w ziarnie jednolitej wielkości. Zarówno względy natury gospodarczej, jak technicznej przemawiają za używaniem mieszanin ziarn różnej średnicy, to też możność dostosowania opisanych wyżej zależności do takich mieszanin zadecydować mogła w znacznej mierze o przydatności znalezionego równania w praktyce.

Najprostszym rozumowaniem, które ułatwić mogło rozwiązanie tego zagadnienia było zastosowanie w odpowiedniej postaci reguły mieszanin. Możliwym bowiem jest rozważanie dwojakiego typu:

a) Załóżmy, że warstwa o wysokości h składa się z ziarn o średnicach d_1 i d_2, zmieszanych w ilościach a_1 i a_2; opór całej warstwy może być rozpatrywany jako suma oporów dwóch warstw — jednej z ziarn d_1 o wysokości $\frac{a_1 h}{a_1 + a_2}$ i drugiej z ziarn d_2 o wysokości $\frac{a_2 h}{a_1 + a_2}$. Wpływ zmian pozornego ciężaru właściwego nie jest brany pod uwagę. Wielkość oporu całej warstwy będzie proporcjonalna do wyrazu:

$$\frac{a_1 h}{(a_1 + a_2)\, d_1} + \frac{a_2 h}{(a_1 + a_2)\, d_2} = \frac{h\,(a_1 d_2 + a_2 d_1)}{d_1 d_2 (a_1 + a_2)}$$

b) Rozważana warstwa zachowywać się może tak, jak gdyby składała się z ziarn jednego rozmiaru, pośredniego między d_1 i d_2 i odpowiadającego wielkości $\frac{a_1 d_1 + a_2 d_2}{a_1 + a_2}$; opór takiej warstwy powinien być proporcjonalny do wyrazu:

$$\frac{h\,(a_1 + a_2)}{a_1 d_1 + a_2 d_2}.$$

Rozpatrując obie możliwości łatwo dojść do wniosku, że opory obliczane według obu formuł będą równe tylko wówczas, gdy $d_1 = d_2$; we wszystkich innych przypadkach warstwa zachowująca się zgodnie z pierw-

szym przypuszczeniem będzie posiadała opór większy. Ponieważ przeprowadzone próby wykazały, że opór filtrów złożonych z ziarn mieszanych znaleziony doświadczalnie posiada wartości przeważnie wyższe, aniżeli obliczony na zasadzie przypuszczenia pierwszego, przyjęto za podstawę obliczeń hipotezę addytywności warstw, jako więcej zblizbliżoną do rzeczywistości.

Stosownie do powyższego równanie (4) przybiera postać ostateczną:

$$r = 7{,}85 \,.\, 10^{-5} \,.\, \frac{V^{1,29}}{D^{2,58}} \sum_{n}^{1} \frac{h^1}{100} \frac{a_{1\ldots n}}{d_{1\ldots n}} \quad . \quad (5)$$

(*a* — procentowa zawartość ziarn określionej wielkości w mieszance).

Dla ostatecznego sprawdzenia powyższego równania przeprowadzono pomiary oporu filtru z węgla pochodzenia fabrycznego, który dostarczony był w postaci mieszanki ziarn o następującym składzie:

ziarn o średnicy	3 mm	—	4%
„ „ „	2,7 „	—	24%
„ „ „	2,3 „	—	46%
„ „ „	1,8 „	—	21%
„ „ „	1,3 „	—	5%

Wyniki podane są w tablicy 5.

TABLICA 5

V l	h mm	r znal. mm	r obl. mm
8	40	4	4,4
8	70	7,5	7,4
8	95	12	10,5
24	70	28	30,5
24	95	43	43
48	70	73	75
96	40	101	107
128	40	158	156

Część doświadczalną wykonali pp. inż. K. Kosąkiewicz i J. Andrzejewski.

Streszczenie

W rezultacie przeprowadzonych pomiarów oporu warstw filtrujących ze szczególnym uwzględnieniem pochłaniaczy przeciwgazowych wyprowadzono równanie, ujmujące zależność oporu od wysokości warstwy, liniowej szybkości powietrza i wielkości ziarna.

$$r = 7{,}85 \,.\, 10^{-5} \,.\, \frac{V^{1,29}}{D^{2,58}} \sum_{n}^{1} \frac{h}{100} \frac{a_{1\ldots n}}{d_{1\ldots n}}$$

(*r* — opór w mm słupa wody; *V* — ilość przepływającego powietrza w cm^3/min, *D*— średnica warstwy filtrującej w cm, przy filtrach o kształcie walca, *h*— wysokość warstwy w mm, *d* — średnica ziarna w mm, a — zawartość procentowa ziarna określonej wielkości w całej mieszaninie).

RÉSUMÉ.

Le calcul des résistances de la masse filtrante dans des cartuches antigaz.

Comme résultat de mesures de la résistance de la masse filtrante et en tenant surtout compte des observations fournies par l'étude des cartouches antigaz, les auteurs ont établi une équation, qui relie la résistance, l'épaisseur, de la couche filtrante, la vitesse linéaire de l'air et la grandeur des grains

$$r = 7{,}85 \,.\, 10^{-5} \,.\, \frac{V^{1,29}}{D^{2,58}} \sum_{n}^{1} \frac{h}{100} \frac{a_{1\ldots n}}{d_{1\ldots n}}$$

r=résistance en mm de colonne d'eau

V=quantité d'air filtré en cm^3/min.,

D=diamètre de la masse filtrante en cm, pour les filtres de forme cylindrique,

h=épaisseur de la couche filtrante en mm,

d=diamètre des grains en mm,

a=pourcentage de grains de différentes grandeurs dans la masse filtrante.

Les valeurs de *r* calculées d'après cette équation sont satisfaisantes pour des grains irréguliers dont la forme s'approche d'une sphère ou bien d'un parallépipède et jusqu'à des résistances de 200 mm au plus. Avec des grains réguliers (cylindres) les résultats du calcul ne sont corrects que si la résistance reste inférieure à 50 mm.

Ces limites dépassées, l'équation ne peut plus être appliquée, on l'explique par des perturbations dans le courant gazeux quand on force le régime de travail d'un filtre.

Wytwarzanie i własności tetranitrometanu

La préparation et les propriétés du tétranitrométhane

Inż. Arnold TEICHFELD

Nadeszło 20 lipca 1938

„First my fear; then, my curtsy; last my speech"
(Shakespeare: Henry IV part II, epilogue).

Tetranitrometan jest połączeniem znanym od lat przeszło 70 i został po raz pierwszy otrzymany przez rosyjskiego badacza Szyszkowa[1]) przez donitrowanie nitroformu otrzymanego z trinitroacetonitrylu. Połączenie to, które można by prawie nazwać nieorganicznym, leżało całkowicie odłogiem i dopiero w początkach bieżącego stulecia pojawiło się tu i owdzie w badawczych pracowniach chemicznych, zwłaszcza z powodu swoich specjalnych właściwości w zachowaniu się wobec związków nienasyconych z podwójnymi wiązaniami, w mieszaninach

[1]) Ann. **119**, 248 (1861).

wybuchowych, a także w badaniach fizykochemicznych w ostatnich 25 latach,—no i oczywiście jako ciało zawierające ze wszystkich znanych związków bodaj największy odsetek rozporządzalnego tlenu w wygodnej formie neutralnej cieczy o wysokim ciężarze gatunkowym, o ile nie brać pod uwagę absolutnego HNO_3, N_2O_5 oraz płynnego tlenu. To też ta specjalna właściwość skłoniła piszącego te słowa do zaproponowania w czasie wojny światowej w r. 1917 Angielskiemu Ministerjum Amunicji użycie tetranitrometanu jako źródła rozporządzalnego tlenu, całkowita bowiem jego zawartość tlenu wynosi **65,3**%, zaś rozporządzalnego—**49**%, po odliczeniu jednej nitrogrupy na całkowite spalenie atomu węgla. Ponieważ było to w okresie wojny światowej, więc głównym celem, z natury rzeczy, stały się mieszaniny wybuchowe sporządzone z tetranitrometanu z najrozmaitszymi rodzajami paliwa, jako to węglowodorami, węglowodanami itp., jakkolwiek bezpośrednim impulsem było zadanie otrzymania płomienia o bardzo wysokiej temperaturze.

T e t r a n i t r o m e t a n jest to bezbarwny płyn o c. wł. 1,65, t. wrz. 126°, t. krzepn. 13°, o niezbyt przyjemnym, ale bardzo charakterystycznym zapachu. Przy niższych temperaturach w stanie stałym przedstawia piękne bezbarwne krzyształy. Potwierdzić mogę zdanie S z y s z k o w a (l.c) że jest to ciało w czystym stanie całkowicie obojętne i nie eksplodujące.

Na tym punkcie jestem odmiennego zdania aniżeli, to które wyrazili K r a u z i S t e p a n e k w pierwszym z ich trzech wielce wartościowych referatów wygłoszonych na Zjeździe Chemików w Poznaniu[2]) o czym też pisałem osobiście do prof. K r a u z a. Umieszczenie 5 kropel tetranitrometanu w kopertkach z cieniutkiej cynfolii przy badaniu tegoż na detonację pod uderzeniem—może prowadzić do błędnych wniosków, bowiem mamy tu już właściwie do czynienia z wybitnie wybuchową mieszaniną, gdzie metal cynfolii jest paliwem na podobieństwo pyłu aluminiowego w amonalu, a tetranitrometan źródłem tlenu.

W środowisku neutralnym lub kwaśnym tetranitrometan jest połączeniem bardzo stałym. Nie powinien jednak być wystawiany na bezpośrednie działanie promieni słonecznych, wtedy bowiem rozkłada się powoli i tworzy nitroform, ten zaś jest ciałem zdradliwym. W środowisku alkalicznym rozkłada się dość szybko tworząc niebezpieczne sole nitroformu.

Wytwarzałem tetranitrometan wielokrotnie w porcjach około 10 kilo i, o ile otrzymany materiał został należycie oczyszczony od śladów nitroformu i następnie dokładnie wysuszony (bezwodnym Na_2SO_4) trzymał się, przy zachowaniu powyżej wspomnianych warunków bez śladów rozkładu. Dla ilustracji mogę zaznaczyć, że po ukończeniu moich prac z tetranitrometanem pozostawiłem w zbiorze preparatów laboratorium, w którym pracowałem, około 40 g tetranitrometanu w szklanym słoiku ze s z l i f o w a n y m k o r k i e m i w przeciągu następnych czterech lat miałem wielokrotnie sposobność sprawdzić stałość tego preparatu. W czasie zimowych miesięcy, ponieważ pokój ze zbiorem preparatów był nieogrzany, zawartość słoika przedstawiała bezbarwną krystaliczną masę.

Francuski badacz E. B e r g e r[3]) oraz szwajcarski specjalista A. S t e t t b a c h e r[4]) potwierdzają również, że tetranitrometan tylko w środowisku alkalicznym podlega rozkładowi. W tym miejscu pragnął bym przytoczyć i usilnie podkreślić ostrzeżenie, które prof. A. K. M a c b e t h z Belfastu, autor licznych prac tyczących się tetranitrometanu jako odczynnika na związki nienasycone, ogłosił[5]) pod tytułem *Eine Warnung*. Jest to krótka wzmianka o spontanicznej eksplozji w jego laboratorium, mieszaniny tetranitrometanu z alkoholowym rozczynem KOH—bez podania przyczyny eksplozji. Bezwzględnie jednak jasne jest to, że w tym wypadku alkohol był paliwem, tetranitrometan źródłem tlenu—czyli razem była to normalna silnie wybuchowa mieszanina, zaś powoli wytworzona pod działaniem KOH zdradziecka potasowa sól nitroformu mogła stać się owym spontanicznym detonatorem.

O t r z y m y w a n i e t e t r a n i t r o m e t a n u.

Literatura chemiczna notuje kilkanaście metod otrzymywania tetranitrometanu, ale bez mała wszystkie można by sprowadzić do wspólnego mianownika, a mianowicie „metody drastycznego nitrowania":

1) A. S z y s z k o w[1]): Donitrowanie nitroformu.

2) A. P i c t e t i G e n e q u a n d[6]): Działaniem kwasu diacetylortoazotowego na bezwodnik kwasu octowego.

3) A. P i c t e t i K o t h i n s k i[7]): Działaniem azotanu acetylu na kwas octowy.

4) C. C l a e s e n[8]): Drastyczne donitrowanie nitrobenzolu.

5) S c h e n k[9]): Nitrowanie bezwodnika

[2]) Przemysł chem. **13**, 339, (1929).

[3]) Compt. rend. **151**, 813—15, (1910).
[4]) Z. geb. Schiess- Sprengstoff w. **25**, 439, (1930).
[5]) Ber. **46**, 2537—8, (1923).
[6]) Ber. **36**, 2225—7, (1903).
[7]) Ber. **40**, 1165, (1907).
[8]) Pat. niem. 184229 (1903).
[9]) Pat. niem. 211198 (1909).

octowego czystym bezwodnikiem kwasu azotowego.

6) Fabryka Fr. B a y e r, w Elberfeld[10]): Nitrowanie bezwodnika octowego absolutnym kwasem azotowym (1,56).

7) F. D. C h a t t a w a y[11]): Nitrowanie bezwodnika octowego absolutnym kwasem azotowym (1,56). Najlepsza i najwygodniejsza, jakkolwiek kosztowna, metoda identyczna całkowicie z metodą Fr. B a y e r, przy czym obie metody zostały ogłoszone niezależnie od siebie prawie jednocześnie.

8) Ph. V. M c K i e[12]) asystentka prof. K. J. P. O r t o n a przy uniwersytecie w Bangor w Półn. Walii w Anglii: Nitrowanie acetylenu kwasem azotowym w obecności azotanu rtęci, jako katalizatora. Praca ta jest zaczerpnięta z dawniejszych badań Włoskiego badacza A. B a s c h i e r i[13]) i składa się właściwie z dwóch części: *a*) otrzymanie nitroformu przez nitrowanie acetylenu i *b*) donitrowanie tegoż do tetranitrometanu.

9) Ta sama autorka miss M c K i e ogłosiła w trzy lata później pracę [14]), która w tym wypadku jest kontynuowaniem i naukowym pogłębieniem idei zawartej w patencie C. C l a e s e n a tj. donitrowania nitrobenzolu. Autorka przeprowadziła szereg dokładnych badań nad donitrowaniem nietylko mononitro, ale dwu- i trójnitro pochodnych benzolu i naftaliny. Jedną z bardziej ciekawych notowanych obserwacyj jest np. to, że na ogół niesymetryczne polinitrozwiązki dają wybitnie lepsze wydajności niż symetryczne. Obie prace autorki warte są uważnego przestudiowania.

10) A. H a n t z s c h[15]). Jego metoda różni się od powyżej wymienionych tym, że nie ma tu nitrowania, bowiem H a n t s c h wychodzi z nitroformu, a mianowicie: Sól srebrowa nitroformu pod działaniem jodu daje trójnitro-jodometan, ten zaś pod działaniem azotynu srebra w wodno alkoholowym roczynie daje prawie momentalnie tetranitrometan:

$$C(NO_2)_3Ag + J_2 = C(NO_2)_3J + AgJ;$$

zaś $C(NO_2)_3J + AgNO_2 = AgJ + C(NO_2)_4$

Ciekawe jest to, że analogicznie na chloropikrynę $AgNO_2$ nie działa. Próbowałem tej reakcji bezskutecznie i następnie znalazłem potwierdzenie tego negatywnego wyniku (pochodzące zdaje się od V i c t o r a M e y e r a) w *Methoden der Organischen Chemie* Th. W e y l a.

Użyłem wyrażenia „drastyczne nitrowanie", bowiem proces nitrowania należy normalnie do gatunku reakcyj zahamowanych (*arrested reactions*), jest to wyrażenie Dr M e l l o r a użyte coprawda dla reakcyj w piecach ceramicznych, chociaż może być również dobrze zastosowane do pieców kuchennych. Otóż jeżeli nitrowanie jest doprowadzone prawie do granicy całkowitego rozbicia nitrowanej cząsteczki organicznej, bądź to alifatycznej, bądź też aromatycznej tj. prawie do całkowitego jej spalenia,—to okazuje się, że przedostatnim szczeblem w tej degradacji jest to, że fragmenty tej drobiny tj. atomy węgla, w niewielkich coprawda ilościach, wydostają się z procesu na tym właśnie przedostatnim szczeblu w formie tetranitrometanu[16]).

Nie odważył bym się twierdzić, że tak jest w istocie, gdyby nie ważkie argumenty potwierdzające, jakkolwiek często pomiędzy wierszami, zjawisko tworzenia się śladów tetranitrometanu przy każdym drastycznym nitrowaniu: F. A. F. C r a w f o r d[17]) w swej pracy ogłoszonej wykazuje, że z powodu minimalnych organicznych zanieczyszczeń saletry użytej do fabrykacji HNO_3 otrzymany kwas zawiera ślady tetranitrometanu, a o ile były w saletrze lub kwasie siarkowym również ślady chlorowych połączeń, to w otrzymanym kwasie azotowym znajdują się też ślady chlorowanych nitrometanów i chloropikryna. Głównym celem pracy C r a w f o r d a jest coprawda tylko wykazanie szkodliwości tych minimalnych zanieczyszczeń dla otrzymanej nitrogliceryny.

Również potwierdzeniem powyższego są dwa patenty R. G ä r t n e r a[18]), których celem jest oczyszczenie trotylu (trinitrotoluolu) od śladów tetranitrometanu.

W. W i l l[19]) w swej pracy potwierdza tworzenie się tetranitrometanu przy fabrykacji trinitrotoluolu.

[10]) Pat. niem. 224057.
[11]) J. Chem. Soc. 107, **000**, 2100, (1910).
[12]) J. Chem. Soc. **117**, 283—96, (1920).
[13]) Atti accad. Lincei 5. 91, 391 (1927).
[14]) J. Soc. Chem. Ind. **44**, 430 (1925).
[15]) Ber. 39, 2478 (1906).

[16]) Dla ilustracji interesujące jest zestawienie analogicznego tworzenia się chloropikryny opisanego w pięknych pracach prof. R. L. D a t t a z Kalkutty:
R. L. D a t t a, J. Am. Chem. Soc. **37**, 567 (1915) i **38**, 1818 (1916). W serii prac pod zbiorowym tytułem *Chlorination* w powyższych dwóch publikacjach opisane jest chlorowanie przy jednoczesnym drastycznym nitrowaniu, a więc np. działanie „królewskiej wódki" *Aqua regia* na szereg organicznych połączeń zarówno alifatycznych jak i aromatycznych. W tym wypadku nitrowanie nie może doprowadzić do całkowitego spalenia, przy czym tylko minimalne fragmenty drobiny mogły by wyjść z procesu jako tetranitrometan, bowiem jednocześnie następujące chlorowanie nie dopuszcza do całkowitego spalenia cząsteczki, rezultatem wobec tego jest prawie teoretyczna wydajność chloropikryny, względnie chloranilu (tetrachlorochinon), bowiem, jak to zaznacza prof. Datta, aromatyczne związki zawierające grupy w położeniu para dają przy tej reakcji nie chloropikrynę tylko chloranil, np. hydrochinon, parafenilenodiamina, kwas parasulfanilowy i inne podobne para związki.
[17]) J. Soc. Chem. Ind. **41**, 321—4 (1922).
[18]) pat. niem. 416905 417378 .
[19]) Ber. **47**, 704 (1914).

H. Muraour[20]) zaznacza obecność tetranitrometanu opisując proces oczyszczania technicznego trinitrotoluolu. Poza tym potwierdził mi to też osobiście znany w dziedzinie materiałów wybuchowych specjalista angielski Silberrad twierdząc,—z czym się całkowicie zgadzam,—że w parach odchodzących przy nitrowaniu toluolu do trinitrotoluolu znajdują się zawsze ślady tetranitrometanu. Czy były robione próby wydostawania tetranitrometanu z tych odchodzących gazów—nie jest mi wiadome, jakkolwiek sprawdzenie tego nie przedstawiałoby żadnych trudności i—przy ewentualnym zapotrzebowaniu—mogłoby to być jego źródłem, jako produktu ubocznego.

Wytwarzanie tetranitrometanu.

Dla wytworzenia tetranitrometanu posługiwałem się metodą Chattawaya identyczną, jak wspomniałem wyżej, z patentem fabryki Fr. Bayer w Elberfeldzie, a mianowicie nitrowałem bezwodnik kwasu octowego absolutnym kwasem azotowym (cięż. wł. 1,56).

Pierwszą próbną porcję, około 400 g zrobiłem dla zademonstrowania władzom własności tetranitrometanu. Potrzebny kwas azotowy zrobiłem sobie sam z saletry potasowej i kwasu siarkowego, przy czym odrzuciłem początkowy destylat ze względu na ewentualną zawartość śladów chloru. Nitrowałem jak zwykle w dużej kolbie dolewając małymi porcjami bezwodnik kwasu octowego do kwasu azotowego w kolbie w stosunku 45 części Ac_2O na 32 HNO_3 chłodząc, aby temperatura nie przekraczała 25° do 30°. Następnego dnia po rozcieńczeniu większą ilością zimnej wody, bowiem mocny kwas octowy jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem tetranitrometanu, otrzymałem ciężki żółtawy olej. Ponieważ tetranitrometan z kwaśnego rozczynu daje się bardzo łatwo przedystylować parą wodną, więc tym zabiegiem otrzymałem jeszcze dalszą niewielką ilość preparatu. Po kilkakrotnym przemyciu rozcieńczonym rozczynem K_2CO_3 w celu usunięcia śladów nitroformu, następnie wodą i osuszeniu bezwodnym Na_2SO_4 otrzymałem bezbarwny olej tetranitrometanu w bardzo czystym stanie.

Bilans przebiegu reakcyj przedstawia się następującym wzorem:

$$4Ac_2O + 4HNO_3 = 7CH_3COOH + \\ + C(NO_2)_4 + CO_2$$

Jak widać z tego równania z czterech drobin bezwodnika kwasu octowego, co reprezentuje osiem drobin kwasu octowego—3½ drobin Ac_2O działa w przebiegu procesu jako substancja odwadniająca, wiążąca wodę wytworzoną przy nitrowaniu przechodząc przy tem w kwas octowy, a tylko ½ drobiny bezwodnika, czyli 1/8 użytego Ac_2O zostaje rozbita i znitrowana tj. karboksyl do CO_2, a metylowy węgiel do tetranitrometanu.

Pragnął bym jaknajusilniej podkreślić, że oczywiście bilans ten wykazuje tylko A i Z całkowitej reakcji, a bynamniej nie przedstawia detali jej przebiegu od A do Z; czy np. jednym z etapów procesu jest kwas dwuacetylo-orto-azotowy oraz czy przedostatnim szczeblem procesu, co jest bardzo prawdopodobne,—jest nitroform? Ta wstępna praca wykonana była w laboratorjum Dr. Moll-wo Perkina.

Po wykonaniu tej wstępnej pracy byłem w możności zademonstrować otrzymanie płomienia o bardzo wysokiej temperaturze. Kilka cm³ nafty z odpowiednią ilością tetranitrometanu w tygielku niklowym paliło się silnym niebieskim płomieniem w którym np. drut niklowy topił się z łatwością. Jak się okazało z literatury podobne mieszaniny benzolu czy też toluolu niemieckie władze wojskowe używały podczas wojny do przepalania zasieków drutu kolczastego i przy demonstrowaniu tego sposobu na wykładzie w audytorjum uniwersytetu w Monasterze w Westfalji nastąpił straszny wybuch przy czym 11 osób postradało życie[21]).

W większych porcjach wytwarzałem następnie tetranitrometan w dużym laboratorjum badawczym fabryki kwasoodpornych żeliwnych aparatów *Lennox Tantiron Foundry* (London S. E.). Bezwodnik kwasu octowego oraz kwas azotowy dostarczało mi Ministerjum Amunicji.

Aparat do nitrowania o podwójnych ściankach (do chłodzenia wodą) z kwasoodpornego żeliwa *Tantiron* z mieszadłem—miał około 90 l pojemności. Jednorazowa porcja wynosiła średnio około 17 kg HNO_3 wlanych do aparatu. Następnie w ciągu 5 do 6 godzin powoli dopuszczałem około 25 l Ac_2O. Temperatura wewnątrz aparatu utrzymywana była mniej więcej do 28°, woda odchodząca z chłodnicy 20° do 21°. Kiedyś przy pewnej porcji strumień wody chłodzącej wypadkowo się zmniejszył i temperatura wewnątrz doszła w ciągu paru minut do 33°, tak że zaczęły się wytwarzać czerwone pary tlenków azotu, ale zwiększenie dopływu wody natychmiast to wstrzymało i temperatura spadła do 28°. Dowodzi to, że ma tu miejsce reakcja zahamowana, bo np. próbka wzięta w zlewce bardzo szybko zagrzewała się do krytycznej temperatury. Mniej więcej po dwóch dniach próbka wzięta wykazywała, że

[20]) Bull. soc. chim. (4), **35**, 367 (1924).

[21]) Chem. Zgt. **44**, 497 (1920).

reakcja jest zakończona, poczem w dużych glinianych garnkach strącałem tetranitrometan przez około czterokrotne rozcieńczenie wodą. Całą tę ilość cieczy wlewałem z powrotem do nitracyjnego aparatu i przez dystylację parą wodną dobywałem resztę preparatu. Oczyszczałem otrzymany produkt, jak wyżej, rozczynem K_2CO_3 i suszyłem bezwodnym Na_2SO_4. Otrzymywałem w ten sposób dziesiątki litrów czystego bezbarwnego tetranitrometanu. W aparacie pozostawał rozcieńczony kwas octowy. Pragnął bym zaznaczyć, że przy przemywaniu w lejku rozdzielczym nie należy w żadnym razie używać zwykłych korków, bowiem tetranitrometan częściowo wyługowuje masę korkową, zabarwiając się na żółto, co już może być mieszaniną zdradliwą. Tymbardziej wykluczone są korki parafinowane,—najlepiej szklane lub ew. stare gumowe.

Mieszaniny wybuchowe.

(W tej części zamiast „tetranitrometan" pisać będę T. N. M.)

Jakkolwiek mieszaniny wybuchowe z T. N. M. są bodaj że najsilniejsze ze znanych kruszących (*hochbrisant*), jak np. z toluolem[22]), to jednak po półtorarocznej pracy z tym materjałem i dziesiątkach wytworzonych mieszanin, śmiem twierdzić, że mieszaniny z T. N. M. nie mogą liczyć na ogólniejsze zastosowanie. W powojennej literaturze wielokrotnie się też z tym zdaniem spotykałem. Jednym z głównych tego powodów jest stosunkowo znaczna lotność T.N.M., pomimo temperatury wrzenia 126°; następnie bodaj, że najważniejszą przeszkodą jest łatwość detonacji pod uderzeniem, tak że znaczna większość mieszanin próbowanych przez rozmaite rodzaje broni nie wytrzymywała uderzenia kuli karabinowej tj. nie była *bullet-proof*. Na zasadzie nabytego doświadczenia wydaje się, że najczulsze na uderzenie są mieszaniny z węglowodorami, a więc płynnymi alifatycznymi czy też aromatycznymi, jak również ze zwykłą naftą. W tym wypadku mieszanina zabarwiała się mniej lub więcej na kolor brunatny z powodu obecności węglowodorów nienasyconych. Ze stałymi węglowodorami jest to samo, jak np. z parafiną, cerezyną itp.

W miarę stosowania w mieszaninach paliwa zawierającego hydroksyle, bądź grupy aldehydowe, ketonowe lub karboksylowe odporność na uderzenie wzrasta, tak że np. mieszanina T.N.M. z celulozą,—w poszczególnym wypadku była to specjalnie myta mączka drzewna (przy obliczeniu na całkowite spalenie tj. do CO_2) w stosunku 8 części mączki na 20 T.N.M.—okazała się całkowicie *bullet-proof*, lecz ze względu na lotność T.N.M. ładunek był w szczelnie zamkniętych celuloidowych rurkach. Oczywiście, że w miarę stosowania paliwa zawierającego tlen w połączeniu, lub też nitrozwiązków,—zawartość T.N.M. się zmniejszała. Dla przykładu podaję parę mieszanin obliczonych na całkowite spalenie do CO_2. Zacznę od teoretycznych: Dla wodoru stosunek jednostki do T.N.M byłby 1 : 16,35; dla węgla—1 : 5,4; dla metanu—1 : 8,15; dla $C_{14}H_{30}$, (gdzie mol.=198, zaś mol T.N.M. = 196) stosunek jest 1 : 7. Parafina lub cerezyna—1 : 7; kwas stearynowy 1 : 6; kamfora—1 : 5,8; alkohol—1 : 4,28; bezwodnik kwasu octowego—1 : 2,55; nitrobenzol—1 : 3,85; rozczyn kwasu pikrynowego w nitrobenzolu: 20%—1 : 2,85 zaś 30%—1 : 2,61.

T.N.M. jest dobrym rozpuszczalnikiem dla dużej ilości związków organicznych, chociaż przy stałych węglowodorach, jak np. parafina i cerezyna krzywa rozpuszczalności względem temperatury jest dość stroma. Mieszaninę z parafiną przygotowywałem w ten sposób, że w dużej próbówce ogrzewałem w ciepłej wodzie odmierzoną ilość T.N.M. do 30° — 40° i do tego dodawałem naważoną ilość parafiny; rozpuszczenie było natychmiastowe, lecz po wystygnięciu płyn cały zastygał do konsystencji smalcu. Stosunek 1 : 7. Dla ciekawości robiłem próbki 1: 14 T.N.M. i zawsze się tworzył ów pseudo-jednolity smalec,—powiadam pseudo. bowiem przez mikroskop widać było kropelki T.N.M. w komórkach z parafiny.

Wnosząc z danych literatury zainteresowanie wybuchowemi mieszaninami z T.NM. było rzeczywiście nie duże. Z czasów przedwojennych zanotowany jest tylko jeden patent P. Winanda na podobną, jak wyżej mieszaninę parafiny z T.N.M.[23]). Tenże P. Winand wziął w tym okresie kilka patentów niemieckich na zastosowanie T. N. M., lecz niestety nie posiadam notatek. Były one wzięte w latach 1906—8. Tyle przed wojną. Powojenna literatura notuje tylko dwa wypadki zainteresowania się takimi mieszaninami, a mianowicie: *Trajan Powder Comp.* na mieszaninę T. N. M. z nitroksylolem[24]) oraz na reakcję[25]) identyczną ze starymi metodami Fr. Bayer, Chattawaya i E. Bergera ($4HNO_3$ na $4Ac_2O$), tylko że w obecności szeregu substancyj mających działać jako katalizatory, względnie, w moim pojęciu, jako pochłaniacze wody wytwarzanej przy nitrowaniu. Należy również wspomnieć o naszych starych znajomych pp. Cyrill Krauz i J. Ste-

[22]) Alf. Stettbacher w swoim dziele *Schiess- und Sprengstoffe* II wyd. kilkakrotnie to zaznacza.

[23]) pat. ang. 07 26261.

[24]) pat. Am. 1985968.

[25]) pat. am. 2057076.

Spanek[26]) ze Zjazdu Chemików w Poznaniu w 1929 r., których zainteresowanie się w tym wypadku dotyczy dalszego opracowania patentu Schenka[27]).

W związku z wybuchowymi mieszaninami z T.N.M. pragnąłbym wspomnieć o kilku ciekawych, dla mnie, momentach: Bezskutecznie w swoim czasie próbowałem zżelatynować z nitrocelulozą niektóre mieszaniny i dopiero w ostatnich latach przy zbieraniu literatury tyczącej się T.N.M. znalazłem pracę L. Medarda[28]), która pośrednio dała mi pewne wytłumaczenie rezultatów moich bezowocnych prób. Według tego autora skłonności do żelatynowania z nitrocelulozą mogą być zależne od momentu dipolowego, a także od zjawiska assocjacji, przy czym ewentualnie i rodzaj grup w drobinie może na to wpływać. Z pewnym zastrzeżeniem mogłoby to być jeszcze jednym dowodem na to, że T.N.M. nie wykazuje momentu dipolowego.

Również uważam za wskazane wspomnieć o wielce interesującym spostrzeżeniu A. M. Levy i H. Muraour[29]), że eksplozja mieszaniny T. N. M. z toluolem w atmosferze argonu daje bardzo olśniewające światło. Czym większa gęstość medium, w jakim eksplozja ma miejsce tym silniejsza jest intensywność, a więc w neonie, kryptonie, a nawet w chlorze. To wielce interesujące zjawisko jest badane i opisane w dalszych pracach tych autorów.[30])

Własności specjalne tetranitrometanu.

Jedną z najbardziej może charakterystycznych właściwości tetranitrometanu jest to, że można go uważać jako odczynnik na związki nienasycone. Jednym z pierwszych który na to uwagę zwrócił był Alfred Werner[31]). Zjawisko to polega na tym, że dodatek tetranitrometanu do płynów organicznych zawierających związki nienasycone wywołuje dość silne zabarwienie od żółtego do brunatnego, przy czym Werner zaznacza, że przy wyższych kwasach jak np. kwas akrylowy, gdzie podwójne wiązanie jest w pozycji alfa do karboksylu—reakcja barwna nie występuje. Zjawisko tej barwnej reakcji zauważył i opisał, niezależnie od Wernera, Ostromysleński[32]) i ogłosił swoje zastrzeżenie pierwszeństwa. Poza Wernerem i Ostromysleńskim zajmował się tym zjawiskiem prof. A. K. Mackbeth z Belfastu może najobszerniej i ogłosił rezultaty swoich badań w J. Chem. Soc. Nie będę się jednak dłużej zatrzymywał nad tym ciekawym zjawiskiem, gdyż w końcu niniejszego referatu podaję możliwie dokładny wykaz literatury (ułożony na grupy), gdzie te prace podane są w grupie: „tetranitrometan jako odczynnik".

Redukcja tetranitrometanu.

Również tylko w krótkich słowach wspomnę, z tego samego powodu o reakcjach redukcji tetranitrometanu: E. Berger notuje redukcję do guanidyny pod działaniem Al—Hg w wilgotnym eterze; J. N. Řackshit to samo pod działaniem Zn—Ni w 10% HCl, zaś A. K. Mackbeth opisuje redukcję w alkalicznym rozczynie powodującą wydzielenie azotu, co autor proponuje do jakościowego określenia tetranitrometanu. W odrębny sposób prowadzą w tym celu redukcję Krauz i Stepanek opracowując metodę ilościowego określenia redukując tetranitrometan za pomocą KJ (drugi referat w Poznaniu).

Tetranitrometan jako środek do nitrowania, względnie nitrozowania.

Co do tej kwestji również ograniczam się jedynie do podania wykazu literatury (30—33), bowiem nie miałem z tym do czynienia.

Budowa drobiny tetranitrometanu oraz nitro-grupy; własności fizyko-chemiczne.

Budowa drobiny tetranitrometanu została dwukrotnie podana w wątpliwość, raz przez Er. Schmidta (48) oraz przez C. Krauža i Stepanka (49). Rozważania Schmidta oparte są na fakcie, że przy hydrolizie tetranitrometanu ługiem KOH w otrzymanych produktach, prócz soli nitroformu występuje zawsze KNO_2. Wzór Schmidta $(NO_2)_3{=}C{-}O{-}N{-}O$ można by określić jako trójnitrometylo-ester kwasu azotowego. Wzór proponowany przez C. Krauza podany jest także jako ester kwasu azotowego, lecz jako peroksy-azotyn izonitroformu. Z podanych przez autorów 7 argumentów najciekawszym jest 7., a mianowicie że tetranitrometan powstaje łatwo przez działanie $AgNO_2$ na trój-nitro-jodometan (p. metodę A. Hantscha). Co prawda ten sam argument mógł by być użyty również i dla wzoru Schmidta.

Jednakże własności fizyko-chemiczne przemawiają za symetryczną budową tetranitrometanu, zwłaszcza to, że moment dipolowy tetranitrometanu równa się zeru, i co za tym, a raczej co przed tym idzie, że wbrew

---

[26]) Am. Chem. Abstracts, (1936) 3403.
[27]) pat. niem. 21198.
[28]) Chem. Zentr. **105**, II, 2925 (1934) i Mem. poudres **25**, 449—54.
[29]) Compt. rend. **200**, 543—5 (1935)..
[30]) Comp. rend. **201**, 828—30 (1935), oraz **204**, 571—9 (1937).
[31]) Ber. **42**, 4324—8 (1909).
[32]) Ber. **43**, 197—8 (1910).

znanemu faktowi, iż stała dielektryczna nitrozwiązków jest wysoka—u tetranitrometanu wynosi ona według P. W a l d e n a tylko 2,12. Te prace W a l d e n a stanowią zaczątek wyłonionej w późniejszych latach kwestji momentu dipolowego P. D e b y a (51)

Tu wypada mi powiedzieć parę słów o budowie nitrogrupy w ogóle na zasadzie wyników badań i rozważań ostatnich kilkunastu lat oraz o wybitnie,—powiedziałbym wprost,—eleganckim potwierdzeniu interpretacji tej budowy za pomocą parachoru, nowo przez S. S u g d e n a[33]) wprowadzonej wielkości fizycznej

Elektronowa teoria, w ogólnym zarysie, rozróżnia wiązania biegunowe czyli heteropolarne (K o s s e l), bezbiegunowe, homeopolarne (L e w i s) oraz półbiegunowe, semipolarne (L o w r y-S u g d e n). Przy wiązaniach zwykłych niebiegunowych połączenie atomów w drobinie tworzy się przez wzajemną wspólnotę łączących elektronów tj., że obydwa atomy partycypują jednakowo we wspólnej parze łączących je elektronów. W takim wypadku oczywiście równowaga elektryczna (elektrostatyczna) pozostaje nienaruszona, bowiem oba atomy dały do wspólnej orbity jednakową ilość ujemnie naładowanych elektronów (negatonów). Przy połączeniach semipolarnych rzecz się ma całkiem odmiennie, bowiem w tym wypadku wspólnota elektronów łączącej orbity jest jednostronna. Jeżeli, powiedzmy, atom *A* ze swojego pełnego oktetu udziela atomowi *B* dwu elektronów do łączącej je orbity bez rekompensaty ze strony atomu *B*, to tenże zostaje tym samym naładowany ujemnie i co za tym idzie w atomie *A* powstaje kompensujący ładunek dodatni. Według przyjętej obecnie terminologii atom udzielający tę parę elektronów określany jest jako *donor*, zaś atom otrzymujący jako *acceptor* (L o w r y), przy czym przyjęte jest oznaczenie semipolarnego wiązania we wzorach w formie strzałki od donora do akceptora: $A \longrightarrow B$[34]).

Rezultatem takiej wewnętrznej polaryzacji jest dość wysoka wartość stałej dielektrycznej oraz momentu dipolowego. Otóż grupa nitro jest, jak się okazuje, typowym przykładem wiązania semipolarnego, półbiegunowego, przy czym jeden atom tlenu połączony jest z atomem azotu zwykle niebiegunowo homeopolarnie, zaś drugi atom tletlenu *n*—semipolarnie. Atom azotu jest *donorem*, zaś atom tlenu *n*—*acceptorem*.

Dla orientacji w załączonym szkicu elektrony azotu oznaczyłem kropkami, elektrony tlenu kółkami, a elektron pochodzący z grupy związanej z NO_2 gwiazdką. Oczywiście, że w załączonym szkicu, jak to jest zresztą przyjęte, znaczone są tylko zewnętrzne walencyjne elektrony, a więc dla azotu jego 5 elektronów z piętra *L* i dla tlenu 6 elektronów z piętra *L*. Wiadomą jest rzeczą, że przy zmianie zwykłej pisowni wzorów strukturalnych na pisownię elektronową zamiast pojedyńczej kreski określającej pojedyńcze wiązanie pisze się dwie kropki, np. R—NO_2 pisze się R : NO_2, przy czym w tym typowo homeopolarnym wiązaniu wyrażają one te wspólne łączące elektrony, gdzie jeden jest z grupy *R*, zaś drugi z oktetu azotu. Jak widzimy ze szkicu prawo oktetu jest zachowane zarówno dla azotu jak i dla tlenu.



Jak wspomniałem wyżej wybitnie dobrym sprawdzianem semipolarnego wiązania nitrogrupy jest parachor[34]) wielkość oparta na kombinacji objętości drobinowej z napięciem powierzchniowym czyli z wewnętrznym ciśnieniem płynu, które podług teorii L a p l a c e'a powoduje zjawisko napięcia powierzchniowego.

Addytywność parachoru jest bardzo daleko idąca. Parachor obliczony związku chemicznego składa się z sumy parachorów atomowych i parachorów wiązaniowych, zaś parachor obserwowany otrzymuje się z pomiaru napięcia powierzchniowego według wzoru S u g d e n a. Co do nitrogrupy, to S u g d e n ze zbadanych 13 rozmaitych nitrozwiązków obliczył parachor (NO_2) i otrzymał średnią wartość (73). Jeżeli teraz obliczyć parachory czterech możliwych wzorów grupy NO_2 to otrzymamy:

1) N⟨⟨O / O (dwa wiązania podwójne), p a r a c h o r = 98,9;

2) N⟨O—O (pierścień; wzór B r ü h l a[35])) p a r a c h o r = 69,2;

3) N↗O ↘O p a r a c h o r = 49,3;

4) N⫽O ↘O p a r a c h o r = 74,1.

---

[33]) J. Chem. Soc. **125**, 1177 (1924).

[34]) Dla dokładności wspomnieć należy, że jest również odmiana semipolarnego wiązania w przypadku łączenia się atomów w drobinie pojedyńczym elektronem tzw. *singlet*, jak np. dwa bardziej ruchome atomy chloru w PCl_5, lub $SbCl_5$, w którym to wypadku o znaczenie parachoru tych związków doskonale to potwierdza.

[34]) Literatura parachoru, w ogólnym ujęciu, po za pierwszą publikacją S. S u g d e n a (l. c.) jest następująca: S i p p l, Z. angew. Chem. **42**,, 849 i 873 (1929); A. B o u t a r i c, Rev. Gen. Sc. **45**, 397 (1934); K u r s a n o w. Uspiechi Chim., drugi rocznik, obszernie i źródłowo opracowany referat. Pozatem w podręcznikach z dziedziny chemii fizycznej lat ostatnich, jak np. R. F. H u n t e r, *The Electronic Theory o Chemistry* (1934); jest bardzo dobre ros. tłumaczenie z r. 1937.

[35]) Z. physik. Chem. 577 (1898).

Obliczenia te wskazują, że nitrogrupa ma budowę wzoru 4, a więc jeden tlen jest połączony z azotem homeopolarnie, zaś drugi semipolarnie.

Powracając do budowy drobiny tetranitrometanu najważniejszym dowodem jej symetrji jest, jak wspomniałem wyżej, to, że moment dipolowy pomimo czterech grup NO_2 równa się zeru. Kwestji tej poświęcono dużo rozważań (50—61). Pomiary W. Williamsa (52) wykazujące moment dipolowy=0 są w szczegółowych tablicach[36]). A. Weissberger i Sangerwald (53) w bardzo sumiennej pracy, chcąc sprawdzić wartość wzoru E. Schmidta (48) poddają specjalnemu badaniu pytanie, czy NO_2 i ONO się wzajemnie nie znoszą. Również K. v. Auwers (58) w toku swych spektrochemicznych badań bardzo sumiennie rozważają wszystkie pro i contra i przyznają budowę symetryczną. Trzy prace (54, 55 i 56) dotyczą budowy tetranitrometanu w stanie krystalicznym: W. Wahl notuje, że w niskiej temperaturze zmienia się forma krystaliczna; rentgenograficzne badania Marka i Nothlinga podają, że element kryształu zawiera cztery drobiny i ma długość krawędzi 9,2 Å. Pewne wątpliwości co do symetrji budowy drobiny tetranitrometanu w stanie stałym wyrażane są na podstawie pracy tych autorów przez I. Estermana[36]). Nie będę szczegółowo wyliczał treści notowanych prac i ograniczę się w tym wypadku również do wskazania wykazu literatury. Jest zatem kilka prac z dziedziny widm Ramana. Poza tym wspomnieć mi wypada o ciekawych pracach A. Cottona i H. Moutona o podwójnej refrakcji w polu magnetycznym (magnetyczna analogia efektu Kerra) oraz s również wielce ciekawych próbach P. Paocala zastosowania zjawiska magnetycznej podatności w związku z budową chemiczną. W końcu pragnę również zaznaczyć, że D. L. Hammick (70) określił parachor tetranitrometanu i otrzymał liczbę cokolwiek mniejszą niż wyliczona. Ta bardzo niewielka anomalia pozostaje więc do wyjaśnienia.

SUMMARY.

The present paper is a more or less concise description of author's one and a half year's work on tetra-nitro-methane, which he suggested during the World War to the British Ministry of Munitions as a convenient oxygen carrier. Observations and remarks are given. So, for instance, it is noted that T. N. M. in minute quantities is formed at every drastic nitration from fragments of split molecules as the last but one stage on the way to their total destruction. Pure T. N. M. itself is practically non explosive, but its mixtures with all sorts of combustibles are very powerful high-explosives, though they are not practical on account of the comparatively great volatility of T. N. M. and also because of their ease to detonate under a blow. The interesting question of the internal structure of the T.N. M. molecule is discussed, particularly the advocacy of the symmetric structure of it. based on the fact that the electric moment of T. N. M. is ,,zero'' and its dielectric constant is only 2,12, though nitroproducts, as a rule, show high values of both. The structure of the NO_2 group itself being semipolar for one of its oxygen atoms, what is so elegantly confirmed by calculating and the determination of its ,,parachor'' value, is discussed at some length.

The literature of subjects relating to T.N.M. (75 items) collected up to January 1 st 1938 is also given.

[36]) np. I. Esterman, *Elektrische Dipolmomente von Molekülen*. Ergebnisse der exakten Naturwissenshaften. t. 8, str. 299.

LITERATURA TETRANITROMETANU.

Metody wytwarzania:

1. A. Sziszkow, Ann. **119**, 248.
2. Amé Pictet i Genequand, Ber. **35**, 2526 (1902) i **36**, 2225 (1903).
3. Amé Pictet i Kothinski, Ber **40**, 1165 (1907).
4. A. Hantsch, Ber. **33**, 628 (1900) i **39**, 2478 i 2543 (1906).
5. C. Claesen, pat. niem. 184229.
6. Schenk, pat. niem. 211198.
7. Bayer, Elberfeld, pat. niem. 224057.
8. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc. (1910) 2100.
9. Ph. V. McKie, J. Chem. Soc. **117**, 283 (1920).
10. Ph. V. McKie, J. Soc. Chem. Ind. **44**, 430 (1925).
11. E. Berger, Compt. Rend. **151**, 813 (1910) oraz Bul. soc. chim. (4) **9**, 26 (1911)..

Odczynnik na związki nienasycone:

12. Alfred Werner, Ber. **42**, 4324 (1909).
13. Ostromyslenskij, Ber. **43**, 197 (1910).
14. Ostromyslenskij, J. prakt. Chem. **84**, 489 (1911).
15. R. Ciusa, Accad. Lincei, 20/II/str. 523.
16. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. **107**, 87.
17. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. **107**, 1824.
18. O. Filipow, Ż. Fiz. i Chim. Obszcz. **46**, 1199, (1914).
19. A. K. Mackbeth i Graham, J. Chem. Soc. **119**, 1362.
20. Fr. Kröhnke, Ber. **68**, 1177 (1935).

Redukcja w kwaśnym i alkalicznym roztworze:

21. E. Berger. Compt. Rend., **151**, 813 (1910).
22. J. N. Rakshit, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1221 (1914).
23. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc. **109**, 171.
24. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. **117**, 880.
25. C. Krauz i J. Stepanek, Przemysł chem. **13**, 341, (1929).
26. S. Goldschmidt i K. Renn, Ber. **55**, 644 (1922).
27. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. **121**, 892.
28. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. **123**, 1134.
29. A. K. Mackbeth, J. Chem. Soc. 534 (1932).

Tetranitrometan jako środek do nitrowania albo nitrozowania:

30. Er. Schmidt. Ber. **53**, 1529 (1920).
31. Er. Schmidt, Ber. **54**, 1414 (1921).
32. Er. Schmidt, Ber. **55**, 1751 (1922).
33. Er. Schmidt, pat. niem. 343249, 347818, 348382, 370081.

Ślady tetranitrometanu powstające przy drastycznych nitrowaniach:

34. W. Will, Ber. **47**, 704 (1914).
35. F. A. F. Crawford, J. Soc. Chem. Ind., **41**, 321 (1922).
36. H. Muraour, Bul. soc. chim. (4) **35**, 367 (1924).
37. R. Gärtner, pat. niem. 416905 i 417378.

Literatura dotycząca mieszanin wybuchowych:

38. A. K. Mackbeth, Ber. **46**, 2537 (1913).
39. Opis eksplozji w Monasterze, Chem. Ztg. **44**, 497 (1920).
40. A. W. C. Menzies, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1336 (1919). Określenie prężności pary T. N. M. dla władz wojskowych Stanów Zjednoczonych.
41. G. Tamann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, (1919) 220.
42. A. Stettbacher, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **25**, 439, (1930).
43. L. Medard, Mem. poudres, **25**, 449.
44. „Trojan'' Powder Comp., pat. amer. 1985968.
45. A. M. Levy i H. Muraour, Compt. rend. **200**, 543; **201**, 828; **204**, 571.
46. C. Krauz i J. Stepanek, Am. Chem. Abstr. (**1936**) 3403; (**1937**) 4265 i 6138.
47. Jos. A. Wyler, „Trajan'' Powder Comp., pat. amer. 2057076.

Budowa drobiny tetranitrometanu i jego własności fizyko-chemiczne:

48. Erich Schmidt, Ber. **52**, 400 (1919) (główna praca co do niesymetrycznej budowy).
49. C. Krauz i J. Stepanek, Przemysł chem. trzeci referat, **13**. 342 (1929).
50. P. Walden: Z. physik. Chem., **46**, 103 oraz **70**, 569 specjalnie st. 583 i nast.
51. P. Debye (podstawowa praca o momencie dipolowym, w *Handbuch der Radiologie*, Er. Marx, t. 6. głównie str. 618.
52. J. W. Williams, Physik. Z. **29**, 271 i 684 (1928).
53. A. Weissberger i R. Sängerwald, Ber. **65**, 701 (1932).
54. W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London. **89A**, 324.
55. H. Mark i W. Noethling, Z. Krist., **65**, 435.
56. M. Milone, Gazz. chim. ital. **63**, 453 (1933).
57. K. v. Auwers i R. Ottens, Ber. **57**, 455 (1924).
58. K. v. Auwers i L. Harres, Ber. **62**, 2287 (1929).
59. E. H. L. Meyer, Z. Physik, **24**, 148.
60. H. G. Rule i A. McLean, J. Chem. Soc. 674 (1931), oraz 1409 (1932).
61. R. Robinson, Nature, **138** 975 (1936)
62. Zielinski i Rozanow, Z. physik. Chem., **78**, 629.
63. P. Pascal, Ann. chim. phys. **25**, 289.
64. A. Cotton i H. Mouton, Ann. chim. phys. **28**, 207.
65. P. Krishnamurti, Indian J. Physics **3**, 507 (1928).
66. A. S. Ganesan i Venkatesvaran, Indian. J. Physics. **4**, 195 (1929).
67. V. S. Vaydyanathan, Indian J. Sci. **5**, 501.
68. A. Wesley-Meyer, Phys. Revue (2), **35**, 291 oraz (2), **38**, 1083.
69. L. Medard, J. chim. phys. **32**, 136 (1935).
70. D. L. Hammick, J. Chem. Soc. (1934) 32.
71. C. Corin, Compt. rend. **202**, 747.

Varia:

72. E. C. Franklin i Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **27**, 197 (1905).
73. Ch. K. Tinkler, J. Chem. Soc. **103**, 217.
74. S. F. Chandler, pat. amer. 1622572.
75. D. L. Hammick i R. P. Young, J. Chem. Soc. (1936), 1467.

Kryteria oceny polskich mączek zwierzęcych

Les normes d'évaluation des poudres animales de production polonaise.

D. J. TILGNER i M. A. JANICKI

Laboratorium Przemysłu Żywnościowego

Związku Izb Przem.-Handl. i Pol. Zw. Eksport. "Bekon i Art. Zwierz.

Nadeszło 15 października 1938

Niezwykły rozwój i olbrzymie, jak na nasze stosunki, znaczenie poskiego przemysłu mięsno-eksportowego w gospodarce narodowej, stawiają go na jednym z czołowych miejsc w całokształcie zagadnień rolnych Polski. Dzięki przedsiębiorczości i zaradności swoich kierowników przemysł powyższy zdobył sobie najpoważniejsze zagraniczne rynki zbytu i plasując na nich swoje artykuły jest bardzo poważnym czynnikiem w naszym bilansie handlowym.

Te niewątpliwe zdobycze i sukcesy prze-

mysłu mięsnego nie powinny jednak zamykać oczu fachowców na słabsze strony całokształtu polskiej gospodarki mięsnej. Interesujące jest dla nas w tej chwili zagadnienie produktów ubocznych i odpadkowych, które do niedawna leżało u nas prawie zupełnie odłogiem. Obecnie widać w tym kierunku wyraźną inicjatywę twórczą i dlatego wszelkie prace oświetlające chociażby nawet fragmentarycznie tę dziedzinę przetwórstwa stanowią cenny przyczynek.

Zagadnienie produktów ubocznych przemysłu mięsnego ma znaczenie zarówno ogólne jak i prywatno-gospodarcze.

Wykorzystanie odpadków poubojowych decyduje o opłacalności całego przetwórstwa mięsnego, podnosząc jego zdolność konkurencyjną na rynkach obcych.

Jednym z najpoważniejszych artykułów z pośród produktów ubocznych są mączki, stosowane głównie jako karma dla zwierząt. Szczególnie w ostatnich latach, kiedy byliśmy świadkami wyraźnego popierania produkcji zwierzęcej i w związku z tym zwiększonego zapotrzebowania na pasze, zagadnienie mączek stało się bardzo ważne. Główne znaczenie dla powyższych celów ma mączka mięsno-kostna.

Gdy jeszcze w latach dwudziestych wwoziliśmy tych mączek stosunkowo dużo (r.1927 —10970 q; 1928—18470 q), to w latach trzydziestych import ich zmniejszył się bardzo poważnie, przy czym już w roku 1933 był on prawie równy zeru. Olbrzymia pojemność rynku polskiego na ten artykuł daje gwarancję, że jeszcze duże ilości mączek mięsnych miałyby zapewniony zbyt. Tymczasem u nas w wielu wypadkach nie wykorzystuje się odpadków na mączkę, a nawet w jednym z województw pobierane są od rzeźników specjalne opłaty[1]) na pokrycie kosztów zakopywania czy niszczenia powyższych surowców wyjściowych.

Z pośród dość znacznej liczby zakładów prymitywnych wydzielić należy pewną liczbę zakładów, produkujących mączki mięsnokostne sposobem przemysłowym przy użyciu pary pod ciśnieniem. Zachodzi teraz pytanie jakiego rodzaju jest ta produkcja i jak się przedstawia gotowy produkt polski z tych zakładów przemysłowych.

Metodyka badań.

Oceniając znaczenie i aktualność wyżej wspomnianych zagadnień zarówno dla sfer rolniczych jak i przemysłowych Laboratorium Przem. Żywn. własn. wsp. Zw. Izb Przem. Handl. i Zw. Eksp. Bek. i Art. Zw. sprowadziło próbki mączki z większości poważniejszych zakładów przetwórczych i poddało je ocenie zarówno cech zewnętrznych jak i fizyczno-chemicznych..

Poniżej podajemy charakterystykę najtypowszych prób:

Ocenę cech zewnętrznych przeprowadzono bezpośrednio po otrzymaniu próbek, badając dokładnie poszczególne ich cechy, jak zapach kolor, czystość, stopień zmełcia, wygląd ogólny i oznaczając je przyjętymi specjalnie określeniami.

Zmełcie charakteryzowano przez podanie procentowego udziału frakcji o określonych rozmiarach. Do analizy brano 20 g mączki i przesiewano je przez sita o rozmiarach 1mm; 1,5 mm; 2,5 mm, 3 mm; otrzymując tym sposobem pięć różnych frakcji, które oddzielnie ważono.

Oznaczenie części kostnych. Z powodu bardzo różnorodnego składu chemicznego kości [2,3,4]) nie możliwa jest pewna ocena mączek mięsno-kostnych na zawartość części kostnych za pomocą oznaczenia fosforu. Wobec tego do naszych oznaczeń użyliśmy metody, która pozwala w sposób bezpośredni uchwycić ilość zawartych w mączce kości.

W tym celu posługiwaliśmy się częściowo przez nas zmodyfikowaną metodą E. Vahlkampfa[5]): 10 g mączki przenoszono ilościowo do cylindra szklanego, dopełniano czterochlorkiem węgla do 50 cm^3 i dokładnie mieszano. Po opadnięciu części kostnych, usuwano warstwę pływającą, dekantowano czterochlorek, dodawano świeżą jego porcję i również dokładnie mieszano. Po dokładnym oddzieleniu się warstwy pływającej od kości, dekantowano część pływającą razem razem z CCl_4. Następnie zbierano ilościowo kości, suszono, chłodzono i ważono. Przez odpowiednie przeliczenie otrzymywano procentową zawartość kości w mączce.

Woda. Jak wykazały badania J. G. Sherratta[6] mączka mięsno-kostna zawiera wodę także chemicznie związaną, której przez zwykłe suszenie nie da się oznaczyć; trzeba użyć temperatur znacznie wyższych. Ponieważ jednak suszenie w temperaturach bardzo wysokich powoduje niebezpieczeństwo straty białka i tłuszczu, przeto używaliśmy przy suszeniu temperatury 105^0 zdając sobie jednak sprawę, że otrzymane tą drogą cyfry mają znaczenie tylko umowne. Tym nie mniej jednak ze względu na jednolitość metodyki materiał otrzymany charakteryzuje w dostatecznym stopniu zbadane mączki.

Tłuszcz. 2—4 g mączki odważano w gilzie, przykrywano watą i suszono przez 1½ godz. w 95 — 100^0. Ekstrakcję prowadzono w aparacie Soxhleta,ogrzewanym elektrycznie, używając jako rozpuszczalnika eteru etylowego. Po upływie około 7 godz., gdy tłuszcz był już całkowicie wyekstrahowany, wyjmowano sączek i odpędzano rozpuszczalnik. Tłuszcz suszono przez 1 godz. w 95^0, następnie chłodzono.

Substancje azotowe. 0,2—0,6 g mączki spalano w kolbie Kjeldahla, używając 20—40 cm^3 kwasu siarkowego i jako katalizatora siarczanu potasowego. Po zobojętnieniu kwasu przepędzano amoniak do 50 cm^3 0,1 *n* kw.

---

[1]) Przegląd Mięsny 1938, z. 23 — 24. str. 5.

[2]) Schrodt, Landw. Vers. St. **29**. 349. (1905)

[3]) E. Veit, Z. Biol. **46**, 167. (1904)

[4]) V. Bibra, *Chemische Untersuchung über Knochen u. Zähne.* Schweinfurt 1844.

[5]) E. Vahlkampf, *Die Beurteilung der Fleisch-u. Tiermehle.* Z. Fleisch. Milchhyg. **46**, 47, (1936).

[6]) Analyst **60**, 170, (1935).

TABLICA 1.

Ocena cech zewnętrznych.

Nr. kolejny mączki	zapach	kolor	czystość	wygląd ogólny
1.	b. słaby, prawidłowy	jasny, piaskowo-kremowy	b. czysta	b. dobry
2.	,,	,,	czysta	dobry
3.	słaby, specyficzny	żółto-brązowy	czysta	dobry
4.	lekko mdły	brudno-piaskowo-szary	drobne zanieczyszczenie	słaby
5.	słaby, prawidłowy	ciemno-piaskowo-żółty	czysta	dobry
6.	lekko przypalony	ciemno-brudno-brązowy	czysta	dobry
7.	silny, przypalony	ciemno-rudy-torfiasty	drobne zanieczyszczenie	słaby
8.	b. słaby, prawidłowy	jasny, żółto-piaskowy	b. czysta	dobry
9.	intensywny	ciemno-piaskowy	czysta	dobry
10.	słaby	ciemno-piaskowy	drobne zanieczyszczenie	słaby

TABLICA 2.

	Zmełcie Frakcje w procentach					**Skład chemiczny mączek** (w procentach)					
Nr. mączki	< 1 mm	1—1,5 mm	1,5—2,5 mm	2,5—3 mm	> 3 mm	woda	tłuszcz wprost	tłuszcz w s. s.	sole miner. wprost	sole min. w s. s.	zawartość kości
1	90,5	3,8	5,0	0,7	0,0	4,5	14,07	14,69	52,22	54,69	68,9
2	69,8	6,5	14,0	3,0	6,7	3,7	15,66	16,24	47,48	49,52	65,8
3	80,5	10,0	9,5	0,0	0,0	11,7	23,48*)	26,61	5,42	6,14	1,7
4	63,5	11,5	11,0	1,0	13,0	3,7	18,82	19,53	49,01	50,88	71,0
5	68,5	7,5	17,5	2,5	4,0	11,9	19,85	22,53	13,80	15,66	7,5
6	57,5	10,5	17,5	3,5	11,0	3,5	24,33*)	25,12	21,56	22,35	13,7
7	64,6	10,0	17,5	2,5	5,4	3,5	24,56*)	25,45	21,41	22,18	15,7
8	81,5	6,5	9,0	2,0	1,0	4,2	16,78	17,52	38,73	40,44	57,0
9	63,9	9,1	17,5	2,5	7,0	8,6	10,10*)	11,06	18,89	20,68	11,3
10	68,3	8,0	14,3	1,4	8,0	3,5	18,88	19,56	45,14	46,77	37,0

*) W czasie ekstrakcji tłuszcz się barwi.

siarkowego, odmiareczkowując następnie nadmiar tego ostaniego 0,1 *n* ługiem sodowym. Otrzymaną ilość azotu mnożono następnie przez 6,25 zdając sobie jednak sprawę z względnej tylko ścisłości tego współczynnika.[7]).

S o l e m i n e r a l n e oznaczano spalając niewielką ilość mączki w tyglu porcelanowym. Po dokładnym wyprażeniu, tygiel chłodzono i ważono.

W y n i k i b a d a ń.

Używając wyżej podanej metodyki przeprowadziliśmy badania, których wyniki podajemy w tablicach 1 i 2.

Z a p a c h m ą c z e k jest uwarunkowany jakością białka i ilością tłuszczu, a raczej kwasów tłuszczowych. Intensywność zapachu ma bardzo doniosły wpływ na wartość mączki jako karmy. Zwierzęta bardzo niechętnie przyjmują paszę o silnym, mdławym i odrażającym zapachu.

Na wady naszych mączek w tym względzie wpływa przeważnie zbyt wysoka zawartość tłuszczu. Zagadnienie, to, zresztą bardzo ważne, również pod względem kalkulacji, omówimy szczegółowiej przy rozpatrywaniu tluszczu w mączkach.

Próbki o stosunkowo małej zawartości tłuszczu wybijają się bezkonkurencyjnie na czoło pod względem tej cechy.

K o l o r m ą c z e k zależy w głównej mierze od ilości i jakości białka. Jakość zaś tego ostatniego uwarunkowana jest w pierwszym rzędzie surowcem i metodą przerobu.

Wadą niektórych naszych mączek jest nieraz pewne przypalenie produktu, spowodowane prawdopodobnie zbyt gwałtownym i przy zbyt wysokich temperaturach przeprowadzanym suszeniem.

C z y s t o ś ć nadesłanych próbek jest naogół wystarczająca. Jako zanieczyszczenia spotyka się jeszcze różne włókna, sierść itp. Należy na to zwrócić większą uwagę.

Z m e ł c i e. Jak wykazuje odpowiednia tablica, mączki nasze są pod tym względem zupełnie niewyrównane. Mamy mączki, którym nic pod tym względem zarzucić nie można (Nr. 3, 1 itp.) z drugiej strony są jednak i takie, które mogą nawet być niebezpieczne dla przewodu trawiennego zwierzęcia (np. Nr. 4). Dobre zmełcie decyduje częstokroć przy równym składzie produktu o jego pokupności.

C z ę ś c i k o s t n e w m ą c z c e m i ę s n o-k o s t n e j.

Zagadnienie zawartości części kostnych w mączkach mięsno-kostnych jest bardzo istotne. Większy bowiem czy też mniejszy ich dodatek zmienia zupełnie charakter mączki, powiększając czy pomniejszając zawartość soli mineralnych i odpowiednio modyfikując na

7) L a v r e n c e, Analyst, **60** 538, (1935).

odwrót zawartość substancji azotowych. Zagranicą uważa się się[5]), że procentowa wartość kości w mączkach mięsno-kostnych nie powinna przekraczać cyfry 15. Olbrzymie wahania naszych mączek w tym względzie oscylujące między 1,7 i 71% wskazują na konieczność standaryzacji produktu.

Kości coprawda nadają się bardzo dobrze do tego, by przez ich dodatek zwiększyć w pożywieniu zwierzęcym ilość wapnia i fosforu w tym wypadku, gdy karma składa się z takich pasz, które są w składniki mineralne ubogie. Sole powyższe spełniają swą rolę tym lepiej, że będąc przynajmniej częściowo w wiązaniu organicznym, łatwiej się asymilują[8]).

Należy jednak w tym wypadku ustalić kilka typów mączek o możliwie sprecyzowanym składzie chemicznym, które będą się różniły zawartością kości, a w następstwie i składników mineralnych.

Woda.

Mączki nasze charakteryzują się z małymi wyjątkami bardzo małą ilością wody. Mączki zagraniczne mają jej zwykle więcej[9]). Specjalne suszenie, połączone zwłaszcza z przypaleniem produktu wcale nie jest wskazane, tym więcej, że mączki mając pewną hygroskopijność narażone są mimo wszystko, na wchłonięcie wilgoci.

Tłuszcz.

Analizy otrzymanych próbek wykazały, ża mączki zawierają bardzo różne wahające się od 10 do 24,5% ilości tłuszczu. Już na pierwszy rzut oka cyfry powyższe wydają się bardzo wysokie.

Ogólnie przyjęte w tej kwestii standardy wymagają zawartości tłuszczu znacznie niższej. Dawniejsze normy, które były jeszcze pod tym względem bardzo liberalne, ustanowiły granicę 10% jako maksymalną! Obecnie granica ta jest znacznie niższa i oscyluje w różnych państwach ok. 5% z bardzo silną tendencją do dalszego zmniejszenia tej cyfry.

Normy powyższe, choć są wynikiem pewnej konwencji, są jednak należycie umotywowane, i trzeba przyznać, wygodne nawet dla samego producenta mączek.

Wysoka zawartość tłuszczu w mączce mięsno-kostnej wywołuje dwojakiego rodzaju następstwa.

Wpływ tłuszczu na mączkę.

Pierwsze zagadnienie, to wpływ tłuszczu na jakość mączki. Organizm zwierzęcia, które mamy tymi mączkami karmić, szczególnie zwierzęcia trawożernego (koń, bydło, owca) a także wszystkożernego (świni) nie jest zupełnie przygotowany do trawienia dużych ilości tłuszczu. W najlepszym wypadku bardzo duży procent tłuszczu paszy nie zostanie strawiony i niewykorzystany energetycznie jest wydalany z organizmu. Może on jednak wywołać w następstwie różne niedomagania przewodu pokarmowego których przyczyn należy szukać często w tej właśnie dziedzinie.

Poza tym, jak wykazały badania amerykańskie[10]), uwolnione z tłuszczu kwasy tłuszczowe wpływają bardzo niszcząco na witaminy A i D. Zjawisko to należy wziąć pod uwagę przy przyrządzaniu różnych mieszanek itp., zwłaszcza w żywieniu drobiu.

Zanim jednak mączka zostanie skarmiona, ulega w wypadku dużej zawartości tłuszczu bardzo niepożądanym zmianom. Tłuszcz będąc estrem wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny, łatwo rozkłada się na swoje części składowe—jełczeje. Duży wpływ na ten proces ma temperatura; dlatego latem rozkład ten jest znacznie szybszy. Produkty rozkładu, zarówno kwasy tłuszczowe, jak i gliceryna, są w mączce bardzo niepożądane. Kwasy nadają mączce bardzo niemiły, wstrętny zapach, co ma bardzo duże znaczenie, zwłaszcza przy skarmianiu mączek w większych ilościach. Gliceryna zaś, jako bardzo dobra pożywka, może się łatwo stać przyczyną powstawania ognisk procesów bakteryjnych, które mogą zupełnie zepsuć mączkę.

Konieczność odtłuszczenia.

Wszystkie wymienione wyżej momenty przemawiają za jak największym obniżeniem zawartości tłuszczu. Chociażby bowiem nawet zwierzę wykorzystało zawarty w mączce tłuszcz, to fakt ten mimo wszystko nie rozwiązałby zagadnienia. Posiadamy bowiem daleko tańsze źródła pasz energetycznych, które poza swą taniością nie wpływają ujemnie na otrzymane po zabiciu zwierzęcia mięso, co się często spotyka przy skarmianiu bardzo tłustej mączki[11]). Najnowsze prace w tym kierunku wykazały, że szczególnie starsze osobniki, pochodzące ze szlachetniejszych ras świńskich, mają bardzo dużą ilość lipazy w trzustkach[12]), co w następstwie ma taki skutek, że tłuszcz zanim zostanie przerobiony przez zwierzę na jego własny, zostaje zsyntetyzowany i odłożony w formie niezmienionej w tkance zwierzęcej. Na tym polega niejednokrotnie tajemnica przykrego smaku, a zwłaszcza zapachu mięsa.

Jest jeszcze jeden czynnik, innej natury, który prawidłowe odtłuszczenie stawia w sze-

[8]) H. Malarski, *Ogólne zasady żywienia zwierząt*, str. 310.

[9]) Clemen, *By-products in the packing industry*, Chicago 1927.

[10]) C. Schroeder, K. Reedding, J. Huber: Poultry Sci. 15 104 (1936). Detroit.

[11]) Drukker: *Technologia rybnych produktów*. Moskwa-Leningrad 1927, str. 273.

[12]) T. Chrząszcz, i M. Janicki: *Uber die Lipase in d. Pancreas*. Biochem. Z. 402. 328. (1938).

regu najważniejszych zagadnień technologicznych, związanych z produkcją mączki. Jest to czynnik ekonomiczny. Proste bardzo rozumowanie daje tu najlepszy przykład: 100 kg mączki kosztuje obecnie (hurt) ok. 20,00 zł. 100 kg tłuszczu (hurt imp. na rynek kraj.) ±75,00 zł.

Przyjmując, że w mączce naszej jest ok. 20,5% tłuszczu (średnia analiz), który moglibyśmy obniżyć, powiedzmy, do 5% (i niżej), to w postaci stu kg mączki wyrzucamy niepotrzebnie conajmniej 15 kg tłuszczu, wartości 11,25 zł. Potrącając z tego 3,00 zł. (wartość 15 kg mączki, którą musielibyśmy dać wzamian za tłuszcz) otrzymujemy cyfrę 8,25 zł (przeszło 40% ceny mączki). Sprzedając więc tonę mączki tracimy 82,5 zł. mogąc jeszcze w rezultacie otrzymać słuszny zarzut dostarczenia produktu nie w stu procentach pełnowartościowego.

Przyjęte 20,5% tłuszczu nie jest cyfrą najwyższą. Znaleźliśmy mączki w których tłuszcz sięga blisko 25%. Trzeba jeszcze przyznać, że badane przez nas próby pochodzą przeważnie z zakładów przetwórczych, które są zaopatrzone w najlepszą jeszcze aparaturę i mają najlepszą obsługę. Można sobie wydedukować, jakie mączki w takim razie produkują małe zakłady utylizacyjne.

Jeżeli do wyżej wspomnianych uwag dododać fakt, że kwestja surowców tłuszczowych jest w Polsce bardzo zawiła i że właściwie większych partii tłuszczu tego typu nie można u nas otrzymać (większe firmy mydlarskie itp. tłuszcz importują), to wtedy sprawa ta nabierze właściwego znaczenia.

Jeśli się teraz zastanowimy nad przyczynami tego stanu rzeczy, to stwierdzimy, że mogą one być rozmaite. Bardzo ważną jest tu kwestja aparatury. Odnośne urządzenia służące do produkcji mączki przeszły już swoją bardzo dużą ewolucję. Od zwykłego kotła do gotowania, poprzez rozmaite aparaty typu prasowego, wirówkowego itp. [13,14]) do nowoczesnego ekstraktora, rzeczywiście droga jest daleka i nie można się dziwić, że posługując się np. prymitywnym zbieraniem wygotowanego tłuszczu, nie otrzymujemy takiej mączki jaką da nam użycie metody ekstrakcyjnej. Ta ostatnia[15]) pozwala na otrzymanie produktu z zawartością tłuszczu do 3%, czego nie można osiągnąć pracując urządzeniami prymitywnymi. Kwestia aparatury jest tu więc niewątpliwie decydująca, jednakże nie jest ona wszystkim.

W badaniach naszych okazało się, że niektóre mączki mają ok. 10% tłuszczu, inne zaś nawet 24%. Żadna z przetwórni, które dotychczas nadesłały mączki, nie używa metody ekstracyjnej.

W obecnych warunkach, biorąc pod uwagę wyżej wymienione dane, możeby się kalkulowało, zależnie od lokalnych cen mączki i tłuszczu, ulepszenie czy nawet zmiana aparatury.

W każdym razie sprawa ta wymaga szczegółowego omówienia na innym miejscu.

Ciała azotowe.

Są one niewątpliwie najważniejszym składnikiem mączek zwierzęcych, Mączki zawdzięczają swą wartość głównie zawartości tych ciał. Wskutek olbrzymich wahań w składzie chemicznym mączek (szczególnie soli miner.) zawartość ciał azotowych również ulega bardzo dużym wahaniam. Jak wykazały nasze badania różnice są bardzo poważne i oscylują między liczbą przeszło 60% w s.s. z jednej strony i ok. 30% z drugiej strony. Ponieważ, jak wspomniano wartość mączki zależy w przeważnej mierze od zawartości substancji azotowych, przeto ustalenie i unormowanie wartości tego składnika staje się konieczne.

Pewną stabilizację osiągnąć można automatycznie, regulując zawartość soli mineralnych, czyli kości.

Samo zagadnienie ilości białka może nie jest tak ważne jak kwestia jakości tego składnika. Dzięki różnym własnościom surowca, różnego rodzaju procesom przetwórczym itp. strawność białka może się znacznie zmieniać. Należałoby więc pod tym kątem widzenia zbadać mączki polskiej produkcji i wyciągnąć stąd odpowiednie wnioski. Praca taka przekracza jednak zakres naszych zainteresowań.

Sole mineralne.

Ze względu na nieuregulowanie zawartości części kostnych w mączkach, ilość soli mineralnych waha się w nich od 5% do przeszło 50%. Właściwie więc mamy tu do czynienia nietylko z mączkami mięsno-kostnymi, ale i z mączkami mięsnymi i kostnymi. W zależności bowiem od ilości popiołu możemy mączki podzielić na trzy grupy:

2 — 6%	—	mączki mięsne
20 — 35%	—	,, padlinowe
wyżej 35%	—	,, kostne.

Jak u powyższego widać poważną część naszych mączek musielibyśmy zaklasyfikować właściwie do grupy mączek kostnych. Kwestia ta wymaga niewątpliwie dokładnego uregulowania. Mączka bowiem, jako karma, posiada swą wartość odżywczą, reprezentowaną przez odpowiedni stosunek i ilość zawartych w niej składników.

[13]) Moegle: *Die württ. Tiermehlfabr.* Berliner Tierärztl. Woch. **42**, 18 (1934),

[14]) Moegle: *Neuzeitliche Verwertung v. Tierleichen. i Tierische Abfalle.* Deutsch. Tierärzl. Woch. **44**, 5. (1936),

[15]) Kulikow P. J.: *Proizwodstwo kormowych i techniczeskich produktow.* — Moskwa-Leningrad 1935 str. 121.

Określenie nazwy mączki.

Racjonalne żywienie zwierząt wymaga możliwie dokładnego uwzględnienia wartości odżywczej mączek przy układaniu dawek paszy. Przy tak niesłychanie różnorodnych i nieznormalizowanych składach naszych mączek, racjonalne żywienie jest wprost niemożliwe. Trzebaby bowiem analizować każdą próbkę, czego w praktyce nie da się przeprowadzić.

Niemcy poradzili sobie w ten sposób, że ustawowo[16]) wskazują, jaką nazwę powinien posiadać produkt o określonym składzie. Mianowicie produkt zawierający do 12% fosforanu wapnia jest mączką mięsną, od 12—32%—mięsno-kostną, powyżej 32%—kostną.

Podobnie urządzili się Anglicy[17]), nazywając mączką mięsną produkt, który nie ma mniej jak 55% białka i nie więcej jak 4% soli mineralnych itp.

U nas należałoby normalizację taką także wprowadzić, bo wszystkie dostarczone nam próbki nazywano mączkami mięsnymi czy mięsno-kostnymi, podczas gdy, jak widzimy z powyższych danych, wiele z nich musiałoby się nazywać poprostu: kostnymi.

Możeby jednak jako kryterium przynależności mączki do odpowiedniej grupy podać nie zawartość fosforanu wapnia, ale wprost popiołu, albo jeszcze lepiej zawartości kości Oznaczenie bowiem części kostnych jest niezmiernie proste i nie wymaga żadnych kosztowniejszych urządzeń, wobec czego można je nawet z łatwością przeprowadzić w samej fabryce.

[16]) *Ausführungsvorschriften zum Futtermittelgesetz*. Taschengesetzsammlung. Berlin 1927.

[17]) F. E. Corrie, *Agricultural Products of meat and bone. Feeding products.* Fertiliser, Feeding Stuffs Farm Supplies J. **21**, 11. (1936).

SUMMARY.

A critical survey of polish livestock by-products feeds.

The Polish livestock by-products feeds are products of very uneven chemical composition and properties, thus causing difficulties in the proper rationing in animal feeding. The contents of bone material vary from 1,7 to 71,0%; moisture from 3,5 to 11,9%; fat from 10,1 to 24,6%; mineral salts from 5,4 to 52,2% and proteins (N·6,25) from 28,0% to 59,2%. The authors emphasize the necessity of decrease of the fat content in the polish livestock by-products feeds, as well as the standardization of different types based on their chemical composition.

Badania termochemiczne nad korozją metali II
Rozpuszczanie żelaza w kwasie solnym

Études thérmochimiques sur la corrosion des métaux
Corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique

ELIGIA TURSKA

Zakład Chemii Fizycznej. Lwów. Politechnika.

Nadeszło 24 października 1938

Wykonane przeze mnie badania termochemiczne nad przebiegiem korozji żelaza w kwasie solnym, stanowią jedną z cyklu prac, podjętych przez laboratorium Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej.

Dotychczas w literaturze naukowej zarówno krajowej jak i zagranicznej brak było jakichkolwiek systematycznych danych dotyczących strony cieplnej zjawiska rozpuszczania się metali. Za przyczynę tego uznać należy prawdopodobnie brak odpowiednio opracowanej metodyki umożliwiającej badanie reakcji długotrwałych, o efekcie cieplnym niewielkim, a niejednokrotnie zmiennym w czasie. Możliwości w tej dziedzinie stworzyła dopiero opracowana w 1927 r. przez prof. W. Świętosławskiego i prof. A. Dorabialską metoda mikrokalorymetru adiabatycznego[1]). Metoda ta w roku 1935 została przystosowana do badań nad zjawiskami korozji w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej przez p. prof. A, Dorabialską i przeze mnie[2]).

Pierwsza praca z tej dziedziny[2]) poświęcona wyłącznie metodycznej stronie zagadnienia zawiera dokładny opis całej aparatury oraz sposób prowadzenia doświadczeń, co pozwala mi nie zatrzymywać się obecnie dłużej nad metodyką pracy.

Muszę wspomnieć tylko w najogólniej-

[1]) W. Świętosławski i A. Dorabialska, Roczniki chem. **7**, 539, (1927) i Compt. rend. **185**, 763 (1927) oraz W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna, Roczniki chem. **11**, 78, (1931).

[2]) A. Dorabialska i E. Turska. Przemysł chem. **20**, 285 (1936) i J. chim. phys. **34**, 28 (1937).

szym zarysie o zasadzie pomiaru, oraz o tych drobnych modyfikacjach, które zmuszona byłam wprowadzić, przystosowując aparaturę do badań nad lotnym kwasem solnym. Zasadniczą częścią układu z którym pracowałam (szczegółowy opis wraz z rysunkiem zawiera praca I) jest kalorymetr właściwy, w którym przebiega reakcja oraz zawieszona nad nim płytka metalu badanego. Płytka ta w chwili rozpoczęcia pomiaru zostaje zanurzona w kwasie. Całość umieszczona jest w zbiorniku wodnym w szczelnie zamkniętej kuli szklanej, zaopatrzonej w układ termopar pozwalający kontrolować adiabatyczność pomiaru.

Ażeby zapobiec parowaniu cieczy z kalorymetru właściwego oraz związanemu z tym efektowi cieplnemu, utrzymuje się wewnątrz kuli szklanej stałą prężność pary, wprowadzając przed każdym pomiarem na jej dno parę cm^3 kwasu o odpowiednim stężeniu.

Ten sposób rozwiązania sprawy, doskonały dla nielotnego kwasu siarkowego, podczas pracy z kwasem solnym okazał się niepraktyczny, bowiem pary HCl silnie atakowały termoparę oraz nagryzały jeszcze przed zanurzeniem płytkę żelazną, która ze względu na konieczność całkowitego wyrównania temperatur musiała być wprowadzona do wnętrza kuli przynajmniej na pół godziny przed pomiarem.

Po wielu próbach i modyfikacjach udało się trudność tę usunąć. Termopara została szczelnie powleczona specjalnie odpornym na działanie kwasu lakierem, zaś naczyńko wewnętrzne zamknięte szczelnie doszlifowaną, ruchomą, przykrywką szklaną, uniemożliwiającą przedostanie się par do przestrzeni w której znajdowała się płytka badana. Dopiero po osiągnięciu wyrównania temperatur, przed zanurzeniem płytki żelaznej w kwasie, doszlifowana przykrywka była unoszona przy pomocy kombinacji nitek jedwabnych, pozwalającej wykonać to bez otwierania bomby, czyli bez naruszenia równowagi cieplnej układu. Jednocześnie przy pomocy bocznej rurki wprowadzano na dno bomby kwas solny o odpowiednim stężeniu. Dzięki temu urządzeniu płytka nie mogła ulegać przedwczesnej korozji zaś warunki pomiaru były zachowane odpowiednie dla prawidłowego przebiegu doświadczenia.

Ażeby sprawdzić, czy mierzone efekty cieplne wywołane są istotnie tylko rozpuszczaniem się żalaza w kwasie, a nie jakimiś wtórnymi procesami zachodzącymi w roztworze, badałam zachowanie się układu po usunięciu płytki i stwierdziłam, że nie jest on źródłem żadnych, dających się w tych warunkach zmierzyć efektów cieplnych. Izotermiczne trzymanie układu przez około 30 min. przed zanurzeniem płytki pozwalało stwierdzić, że w tym okresie również brak jakichkolwiek efektów ubocznych.

Wyniki doświadczeń.

Przedmiotem moich badań był kwas solny oraz żelazo *armco*, wyrabiane w Polsce przez Hutę Pokój. Żelazo to zawiera tylko 0,15 % domieszek, a więc zbliża się składem swoim do chemicznie czystego. Przebieg reakcji rozpuszczania żelaza czystego w kwasie solnym interesuje nas nie tylko ze względów praktycznych, lecz również z punktu widzenia teoretycznego, stanowi bowiem ciekawy przykład reakcji rozpuszczania metalu z wydzielaniem gazu, nie prowadzący jednak do stanu końcowej pasywacji jak np. w wypadku kwasu siarkowego[2]).

Badania nad tym zjawiskiem, jakkolwiek nieliczne, były już prowadzone przez innych autorów[3]) z których przede wszystkim wymienić należy jako najnowsze prace Centnerszwera i Straumanisa[4]) dotyczące jednak wyłącznie kwasu stężonego ($10n$—$11{,}45n$ HCl) podczas gdy moje badania prowadzone były z HCl rozcieńczonym ($0{,}1n$—$3n$)*).

Zagadnienie, które w pierwszym rzędzie należało wyjaśnić, to ustalenie kształtu krzywej przebiegu reakcji oraz stwierdzenie faktu czy i w jakim stopniu występuje tu zjawisko pasywacji.

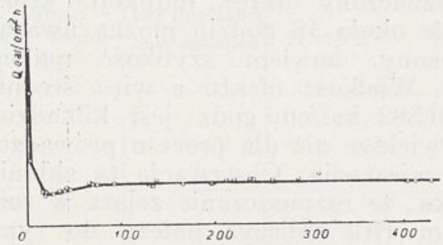
W doświadczeniach moich posługiwałam się blachą *armco*, uprzejmie ofiarowaną nam przez Hutę Pokój. Z blachy tej grubości 1,5 mm wycinałam płytki o wymiarach około 30—26 mm, które były zawsze w ten sam sposób szlifowane papierem *durexite* 240 na szlifierce o 3 000 obr. najwcześniej na godzinę przed rozpoczęciem pomiaru, ażeby powierzchnia nie mogła ulec zmianie na powietrzu. Reakcję prowadziłam bez mieszania w temperaturze 17°—19°. Otrzymane wyniki liczbowe obliczałam jako średni efekt cieplny na godzinę na 1 cm^2 powierzchni żelaza. Wykres 1 przedstawia przebieg reakcji rozpuszczania żelaza w $1n$ HCl badanej w sposób ciągły przez okres czasu ponad 1000 godzin, a więc około półtora miesiąca. Na osi x odłożony jest czas w godzinach, na osi y zmierzone efekty cieplne na 1 godz. na cm^2 powierzchni

*) Wobec niesłychanie bogatej literatury naukowej w dziale korozyjnym zarówno zagranicznej jak krajowej, cytuję jedynie te publikacje, które są bezpośrednio związane z tematem mojej pracy.

[3]) R. E. Wilson i W. Bahlke, Ind. Eng. Chem. **17**, 335, (1925) — W. Whitman i R. P. Russell, J. Soc. Chem. Ind. **43**, 197, (1927) i Ind. Eng. Chem. **17**, 276, (1927)—W. Z. Rohn, Metallk, **18**, 387 (1926) W. Palmaer, Korrosion u. Metallschutz **2**, 1, 33, 57 (1926). Endo, Sci. Repts. Tokyo, **17**, 1111, 1205, 1245, (1928).

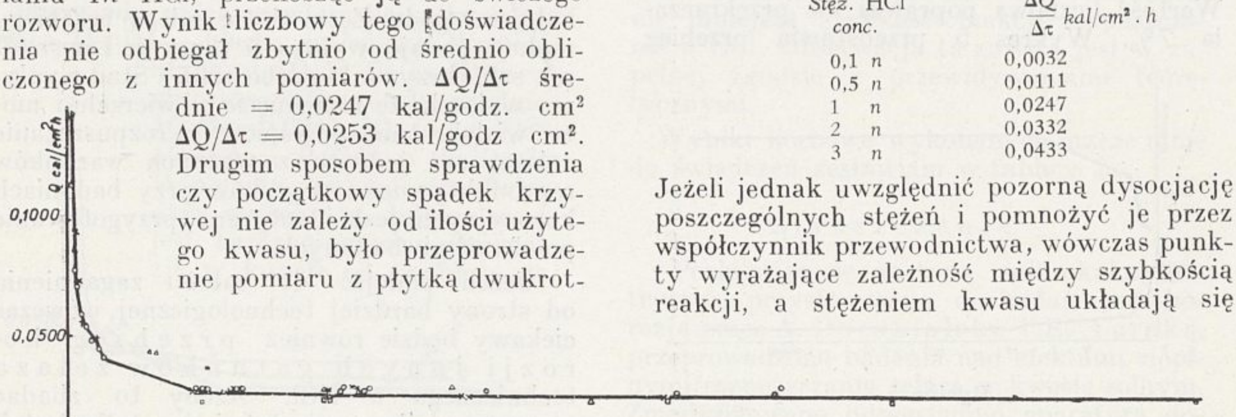
[4]) Centnerszwer i Straumanis. Z. physik. Chem. **162**, 94, (1932)

płytki. Jak widać z wykresu, efekt cieplny w paru pierwszych godzinach nieco wyższy spada potem do wartości mniej więcej stałej i utrzymuje się na tym poziomie przez cały czas trwania doświadczenia. Jeżeli założyć, że miarą szybkości reakcji jest w każ-



Rycina 1.

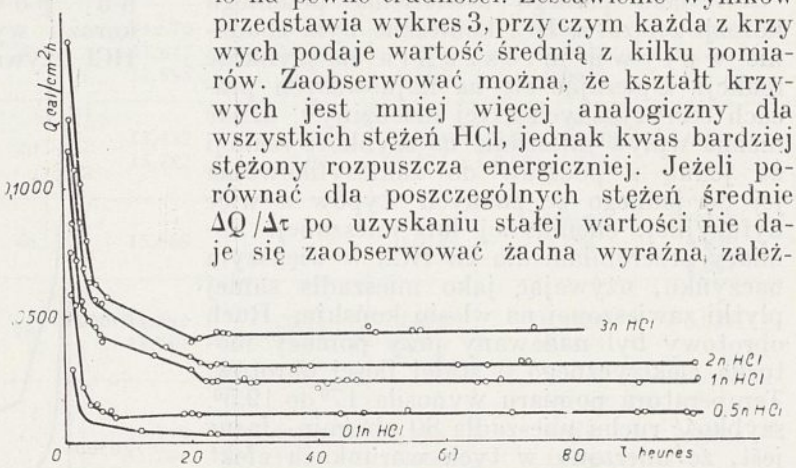
dej chwili efekt cieplny procesu czyli że $v = dQ/d\tau$ wówczas można twierdzić na podstawie tego doświadczenia, że okres indukcji obserwowany przez innych autorów[4]) nie zaznacza się tu wyraźnie, natomiast po niedługim przeciągu czasu szybkość reakcji się ustala. Tłumaczyć to zjawisko możnaby tworzeniem się cienkiej warstewki rozpuszczalnego osadu, która częściowo hamuje korozję (warstewkę tę można zaobserwować po wyjęciu płytki.). Z chwilą gdy szybkość tworzenia się nowego produktu zrówna się z szybkością jego rozpuszczania ustala się równowaga i reakcja przebiega dalej z szybkością w przybliżeniu niezmienną. Jednak wobec tego, że naczyńko kalorymetryczne zawierało ograniczoną ilość kwasu, nasuwała się możliwość tłumaczenia zmiany szybkości poprostu wyczerpywaniem się odczynnika. Ażeby tę ewentualność sprawdzić wykonałam pomiar z płytką poddaną już uprzednio przez okres tygodnia działaniu 1*n* HCl, przenosząc ją do świeżego rozworu. Wynik liczbowy tego doświadczenia nie odbiegał zbytnio od średnio obliczonego z innych pomiarów. $\Delta Q/\Delta\tau$ średnie = 0,0247 kal/godz. cm² $\Delta Q/\Delta\tau$ = 0,0253 kal/godz cm². Drugim sposobem sprawdzenia czy początkowy spadek krzywej nie zależy od ilości użytego kwasu, było przeprowadzenie pomiaru z płytką dwukrotnie mniejszą; po przeliczeniu otrzymałam znów wynik zgodny z poprzednimi w granicach błędu doświadczenia $\Delta Q/\Delta\tau$ = 0,0236 kal/godz cm².



Rycina 2.

Celem wykazania jak dalece dają się reprodukować warunki doświadczenia i jak duże odchylenia są możliwe w wynikach poszczególnych pomiarów zestawiam na wykresie 2 serię wyników otrzymanych dla 1*n* HCl w tych samych warunkach dla różnych płytek. Jak widać różnice w przebiegu poszczególnych krzywych są nieznaczne a kształt ogólny prawie identyczny.

Chcąc zbadać w p ł y w s t ę ż e n i a kwasu na intensywność korozji wykonałam, cykl pomiarów w temp. 17⁰—19⁰, jak poprzednio, dla 0,1, 0,5, 1, 2, 3,—normalnego kwasu solnego. Dla najniższego stężenia efekty cieplne okazały się tak niskie, że dokładne wyznaczenie przebiegu krzywej napotykało na pewne trudności. Zestawienie wyników przedstawia wykres 3, przy czym każda z krzywych podaje wartość średnią z kilku pomiarów. Zaobserwować można, że kształt krzywych jest mniej więcej analogiczny dla wszystkich stężeń HCl, jednak kwas bardziej stężony rozpuszcza energiczniej. Jeżeli porównać dla poszczególnych stężeń średnie $\Delta Q/\Delta\tau$ po uzyskaniu stałej wartości nie daje się zaobserwować żadna wyraźna zależ-



Rycina 3.

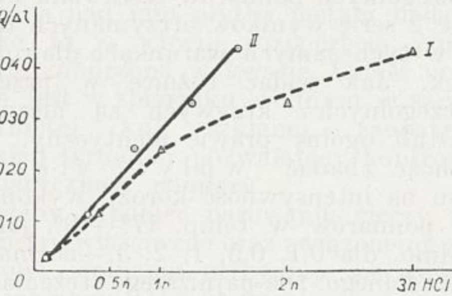
ność między stężeniem kwasu a szybkością reakcji zaś wykres (krzywa I) na rycinie 4 przebiega niezbyt regularnie.

T a b l i c a 1.

Stęż. HCl conc.	$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau}$ kal/cm². h
0,1 *n*	0,0032
0,5 *n*	0,0111
1 *n*	0,0247
2 *n*	0,0332
3 *n*	0,0433

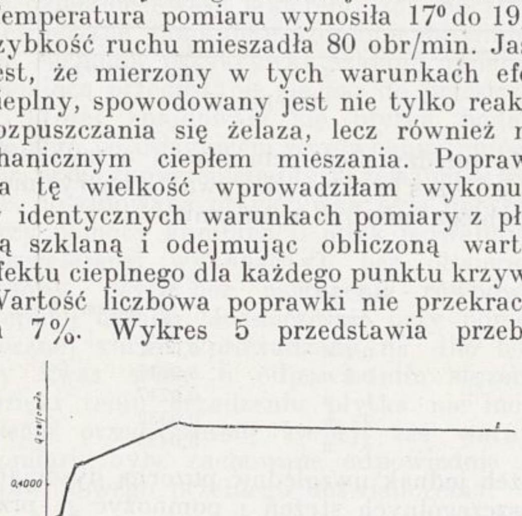
Jeżeli jednak uwzględnić pozorną dysocjację poszczególnych stężeń i pomnożyć je przez współczynnik przewodnictwa, wówczas punkty wyrażające zależność między szybkością reakcji, a stężeniem kwasu układają się

z niewielkimi odchyleniami na linii prostej (wykres 4 krzywa II) Przedwczesne byłoby może wyciąganie jakichś szerszych wniosków z tej obserwacji, w każdym razie jednak przypuszczać należy, że zależność ta nie jest przypadkowa. Jak dalece da się ona uogólnić wykażą dalsze badania.



Rycina 4.

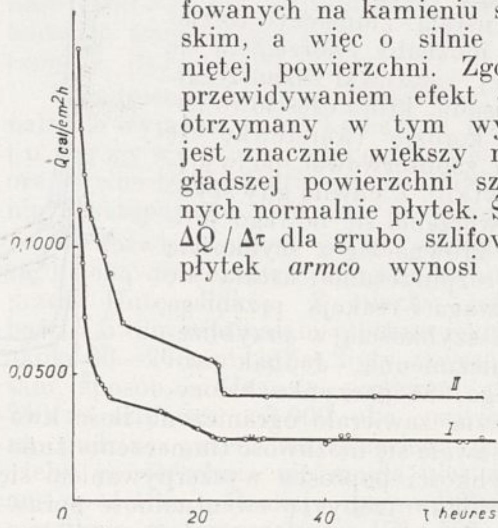
W celu pełnego oświetlenia przebiegu korozji żelaza w HCl konieczne było zbadanie w p ł y w u m i e s z a n i a na szybkość reakcji. Opierając się na najnowszych pracach teorytycznych z tej dziedziny[5]), uznać można wpływ mieszania na szybkość reakcji za jedną z podstaw do zaklasyfikowania jej do jednego ze znanych typów a więc dyfuzyjnej, chemicznej lub mieszanej. Pomiary przerobiłam dla $2n$ HCl, w większym naczyńku, używając jako mieszadła samej płytki zawieszonej na włosiu końskim. Ruch obrotowy był nadawany przy pomocy motorka elektrycznego o stałej ilości obrotów. Temperatura pomiaru wynosiła 17^0 do $19,5^0$. szybkość ruchu mieszadła 80 obr/min. Jasne jest, że mierzony w tych warunkach efekt cieplny, spowodowany jest nie tylko reakcją rozpuszczania się żelaza, lecz również mechanicznym ciepłem mieszania. Poprawkę na tę wielkość wprowadziłam wykonując w identycznych warunkach pomiary z płytką szklaną i odejmując obliczoną wartość efektu cieplnego dla każdego punktu krzywej. Wartość liczbowa poprawki nie przekraczała 7%. Wykres 5 przedstawia przebieg



Rycina 5.

reakcji dla $2n$ HCl bez mieszania (krzywa I) i z mieszaniem (krzywa II). Jak widać z tego zestawienia wpływ mieszania na przebieg reakcji jest bardzo duży—przede wszystkim zmianie ulega kształt krzywej; zamiast początkowego spadku występuje dosyć wyraźnie zaznaczony okres indukcji, który po upływie około 18 godzin można uważać za skończony, bowiem szybkość reakcji ustala się. Wielkość efektu a więc średnie $\Delta Q / \Delta \tau = 0,582$ kal/cm² godz jest kilkadziesiąt razy większe niż dla procesu prowadzonego bez mieszania. Obserwacja ta skłania do wniosku, że rozpuszczanie żelaza w rozcieńczonym HCl zaliczyć należy do typu reakcji dyfuzyjnych.

Zaznaczyć należy, że podane wyniki liczbowe odnoszą się tylko do powierzchni w opisany przeze mnie sposób przygotowanej. Ażeby sprawdzić doświadczalnie w p ł y w s t a n u p o w i e r z c h n i na intensywność korozji wykonałam szereg pomiarów z $1n$ HCl używając płytek specjalnie grubo szlifowanych na kamieniu szlifierskim, a więc o silnie rozwiniętej powierzchni. Zgodnie z przewidywaniem efekt cieplny otrzymany w tym wypadku jest znacznie większy niż dla gładszej powierzchni szlifowanych normalnie płytek. Średnie $\Delta Q / \Delta \tau$ dla grubo szlifowanych płytek *armco* wynosi 0,0441



Rycina 6.

kal /cm² godz. Zestawienie całego przebiegu reakcji podaje wykres 6 (krzywa I normalnie szlif. krzywa II grubo szlif.). Stąd wypływa wniosek, że rozwinięcie powierzchni może wielokrotnie przyśpieszyć rozpuszczanie żelaza, zaś jednym z ważnych warunków reproduktywności wyników przy badaniach korozyjnych jest identyczne przygotowanie powierzchni badanych.

Jeżeli podejść do całości zagadnienia od strony bardziej technologicznej, wówczas ciekawy będzie również p r z e b i e g k o r o z j i i n n y c h g a t u n k ó w ż e l a z a technicznego w HCl. Ażeby to zbadać przeprowadziłam serię doświadczeń dla dwóch gatunków blachy walcówki zawierającej domieszek (przedewszystkim węgla i manganu) około 1%. Wykres 7 podaje zestawienie

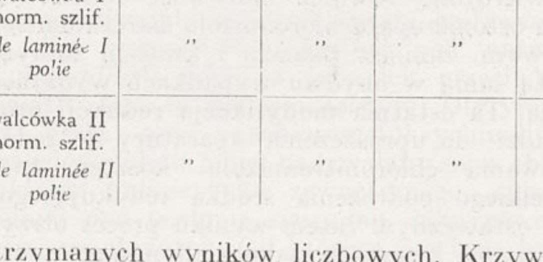
[5]) C e n t n e r s z w e r i H e l l e r, Roczniki chem. **14**, 525 (1934), — F. B e k i e r. Przegląd techn. 1937, 3, — Basiński. Roczniki chem. **17**, 567, (1937) Centnerszwer i W. H e l l e r J. chim. phys. **34**, 217, (1937).

TABLICA 2.

Zestawienie wyników liczbowych. — Résultats numériques des expériences.

materiał płytki *échantillon étudié*	warunki pomiaru *conditions d'expérience*	temp.	stężenie HCl *concentr. de l'acide*	K kal/stop. *Capacité thermique*	S cm² *surface*	Δt^0	$\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$ kal/cm²g.	$\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$ średnie *moyen* kal/cm²g.
armco szlif. norm. *poli*	bez mieszania *sans agitation*	17°-19°C	0,1*n*	12,010	18,80	0,005	0,0032	0,0032
,,	,,	,,	0,5*n*	14,387 11,596 12,769	18,64 18,79 18,97	0,012 0,020 0,017	0,0093 0,0124 0,0114	0,0111
,,	,,	,,	1*n*	11,867 12,150 10,925 12,448 11,509	18,79 19,11 6,01 20,20 19,70	0,041 0,041 0,013 0,041 0,040	0,0258 0,0260 0,0236 0,0252 0,0232	0,0247
,,	,,	,,	2*n*	18,106 17,536	9,73 10,10	0,017 0,020	0,0316 0,0347	0,0332
,,	,,	,,	3*n*	11,679 11,847 11,895	18,25 18,54 18,30	0,069 0,070 0,063	0,0441 0,0447 0,0410	0,0433
,,	z mieszaniem *avec agitation*	17°-19,5°C	2*n*	15,437 15,782	9,47 7,02	0,385 0,273	Z pom. / popraw. 0,630 / 0,600 0,606 / 0,565	0,582
szkło *verre*	,,	,,	2*n*	15,868		0,018	Q całkow. 0,286	poprawka 0,030 0,041
„armco" grub. szlif. *non poli*	bez mieszania *sans agitation*	17°-19°C	1*n*	11,882 11,747	20,19 18,07	0,072 0,070	0,0426 0,0455	0,0441
walcówka I norm. szlif. *tôle laminée I polie*	,,	,,	,,	11,539 11,784	19,28 19,81	0,053 0,064	0,0317 0,0380	0,0348
walcówka II norm. szlif. *tôle laminée II polie*	,,	,,	,,	11,936 12,075	18,39 18,70	0,043 0,046	0,0279 0,0297	0,0288

otrzymanych wyników liczbowych. Krzywa I odpowiada przebiegowi reakcji dla żelaza *armco*, II i III — blachy walcówki. Wartości liczbowe $\Delta Q/\Delta\tau$ dla tych trzech procesów wynoszą odpowiednio: $\Delta Q_I/\Delta\tau = 0{,}0247$; $\Delta Q_{II}/\Delta\tau = 0{,}0288$; $\Delta Q_{III}/\Delta\tau = 0{,}0348$ w kal/cm²/g. W wyniku doświadczeń stwierdzić można, że żelazo *armco* jest bardziej odporne na korozję w kwasie od zwykłego żelaza technicznego, posiada bowiem znacznie mniejszą szybkość reakcji rozpuszczania w HCl. Obserwacja ta zresztą jest w zupełnej zgodzie z przewidywaniami teoretycznymi.



Rycina 7.

Wyniki liczbowe wykonanych przeze mnie do świadczeń zestawiam w tablicy 2.

S t r e s z c z e n i e.

Posługując się metodą mikrokalorymetryczną, przystosowaną do badań nad korozją przez A. Dorabialską i E. Turską, przeprowadzono badania nad efektami cieplnymi rozpuszczania żelaza w kwasie solnym. Zmodyfikowano odpowiednio aparaturę dostosowując ją do pracy z kwasem lotnym. W celu zbadania zależności przebiegu korozji od stężenia kwasu wyznaczono przebieg

krzywych ciepła rozpuszczania dla roztworów $3n$, $2n$, $1n$, $0,5n$, i $0,1n$ HCl dla żelaza *armco*.

W celu scharakteryzowania reakcji przeprowadzono badania nad wpływem mieszania.

Zbadano zależność efektów cieplnych od sposobu przygotowania powierzchni.

Wykonując pomiary z kilkoma gatunkami blachy żelaznej stwierdzono, że metoda nadaje się do szybkiego oznaczania stopnia odporności różnych materiałów na korozję.

Kierownikowi Zakładu p. prof. dr A. Dorabialskiej składam gorące podziękowanie za stałe zainteresowanie mojemi badaniami oraz cenne wskazówki i rady.

RÉSUMÉ.

Au moyen de la méthode microcalorimétrique, adaptée aux recherches de la corrosion par A. Dorabialska et E. Turska, on a étudié les effets thermiques de la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique. On a modifié l'appareil afin de faciliter le travail avec cet acide volatil.

On a tracé les courbes de chaleur de dissolution du fer *armco* dans l'acide chlorhydrique $3n$, $2n$, $1n$, $0,5n$, et $0,1n$ dans le but d'analyser l'influence de la concentration de l'acide sur la marche de la réaction.

Afin de caractériser le type de la réaction on a étudié l'influence de l'agitation. On a cherché aussi à déterminer l'influence du caractère de la surface.

En étudiant plusieurs espèces de tôle de fer on a constaté que la méthode peut servir aux mesures rapides de la résistance à la corrosion des échantillons de matériaux divers.

Lwów. Laboratoire de Chimie Physique de l'École Polytechnique

Otrzymywanie vioformu (jodochlorooksychinoliny) i innych pochodnych chinoliny z paradwuchlorobenzenu

La production du vioforme ainsi que d'autres dérivés de la quinoléine en partant du p-dichlorobenzène.

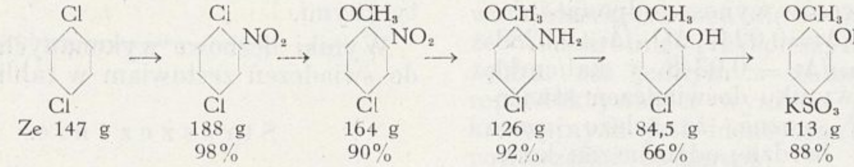
J. S. TURSKI i H. LEPACH

Zakład Technologii Farbiarstwa P. W.

Nadeszło 12 października 1938

W r. 1927 podali J. S. Turski, A. Piotrowski, S. Winawer[1]) sposób otrzymywania leczniczego, według nomenklatury Heydena, „ortokwasu" gwajakolosulfonowego z paradwuchlorobenzenu. Metoda ta wykluczałaby powstawanie nieleczniczych kwasów, np. „parakwasu" Heydena. Bodaj że jest to pierwsza metoda prowadząca do otrzymywania ściśle zdefiniowanego kwasu 1-metoksy-2-oksy-4-benzenosulfonowego, wolnego od izomerów. W toku pracy nad możliwościami przerobu paradwuchlorobenzenu na inne produkty lecznicze, mieliśmy we wzmiankowanej pracy wydajności 85%-ej. Stwierdzono również możliwość redukowania ortonitroparachloroanizolu siarczkiem sodowym, zamiast żelazem i kwasem solnym z tą samą w obydwu wypadkach wydajnością. Ta ostatnia modyfikacja redukcji prowadzi do uproszczenia aparatury do redukowania chloronitroanizolu, kosztem niewielkiego podrożenia środka redukującego. W ostatecznym zatem wyniku proces otrzymywania kwasu gwajakolosulfonowego przebiegałby z następującymi stwierdzonymi wydajnościami (schemat I.):

I.



możność skorygowania niektórych etapów celem podniesienia wydajności lub opracowania modyfikacji. Tak np. stosując metodę zamiany grupy chlorowej na grupę metoksy[2]) otrzymano chloronitroanizol z wydajnością 90%, zamiast podanej poprzednio

W pracy niniejszej podajemy metody otrzymywania z paradwuchlorobenzenu leków już stosowanych, jak np. jodochlorooksychinolina, znana pod nazwą rynkową *vioformu*, lub związków w medycynie nie stosowanych, ale pozostających w pewnym powinowactwie do leków stosowanych, jak np. anachlorometoksychinolina i jej siar-

[1]) Przemysł chem. 11. 365 (1927).

[2]) Według pat. niem. 140133.

czan, jako pewna odmiana chinozolu i jodoanachloroortometoksychinolina, antyseptyk o niskim punkcie topnienia, zatem o interesujących własnościach fizycznych dla celów leczniczych.

Własności antyseptyczne chinoliny starano się powiększyć przez wprowadzenie do pierścienia chinolinowego pewnych grup, a mianowicie: OH, Cl, J i tp. Takim typowym antyseptykiem, opracowanym przez Tavelina i Tamarkina jest jodochlorooksychinolina[3]), stosowana w chirurgii pod nazwą *vioformu*. Jako produkt przejściowy otrzymano anaortochlorooksychinolinę, która tworzy siarczany, dla łatwo zrozumiałych powodów w roztworach wodnych hydrolizujące, tak że praktycznie nie można mówić o powstawaniu pewnej odmiany chinozolu, czyli klarownie rozpuszczającego się siarczanu. Jednakże przez zamianę grupy oksy na grupę metoksy, przyczyny powodujące łatwość hydrolizy ulegają o tyle zmniejszeniu, że można otrzymać siarczan klarownie rozpuszczający się w wodzie i nie ulegający hydrolizie. Cenne własności antyseptyczne chlorooksychinoliny nie powinny ulec obniżeniu, gdyż znamy cały szereg wypadków, gdy zamiana grup oksy na metoksy nie prowadzi do obniżenia własności antyseptycznych, a przeciwnie nawet je podnosi, jak to ma miejsce np. z dwumetoksyrezorcyną, która, według Stolnikowa[4]) jest silniejszym antyseptykiem, niż rezorcyna.

Metoksychinoliny są związkami wzbudzającymi zainteresowanie świata badawczego, np. parametoksychinolina pod nazwą *plazmochinu*[5]) zalecana jako lek przeciwko malarii. Jest to lek wewnętrzny. Otrzymana przez nas anachlorometoksychinolina prawdopodobnie lepiej nadawałaby się w charakterze antyseptyku zewnętrznego, szczególniej pod postacią siarczanu, jako pewna odmiana chinozolu, od którego powinna być znacznie silniejszym antyseptykiem, przez zamianę grupy oksy na grupę metoksy i przez dodanie grupy chlorowej, która jak wiadomo podnosi zdolności antyseptyczne niekiedy aż do rozmiarów dużych, jak np. w fenolach.

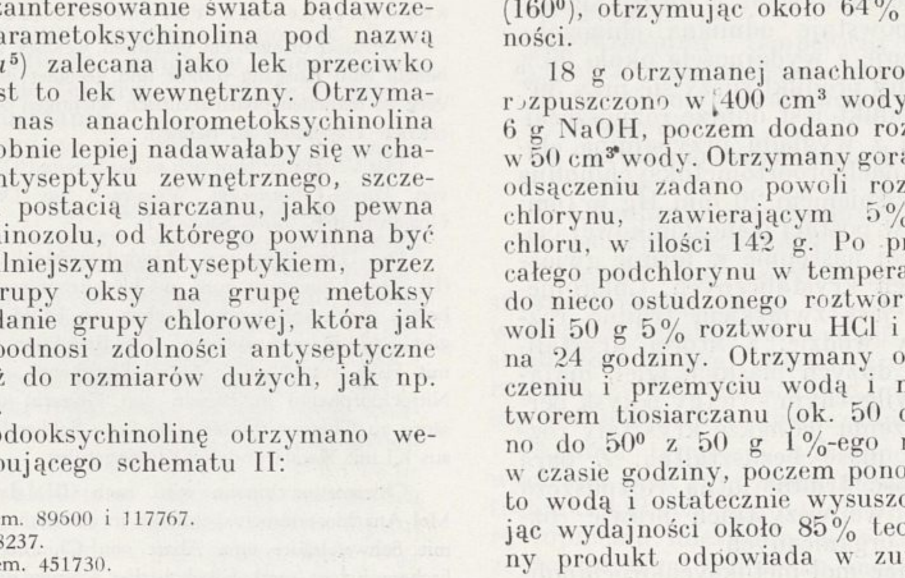
Chlorojodooksychinolinę otrzymano według następującego schematu II:

[3]) Pat. niem. 89600 i 117767.
[4]) H. B. 8237.
[5]) Pat. niem. 451730.

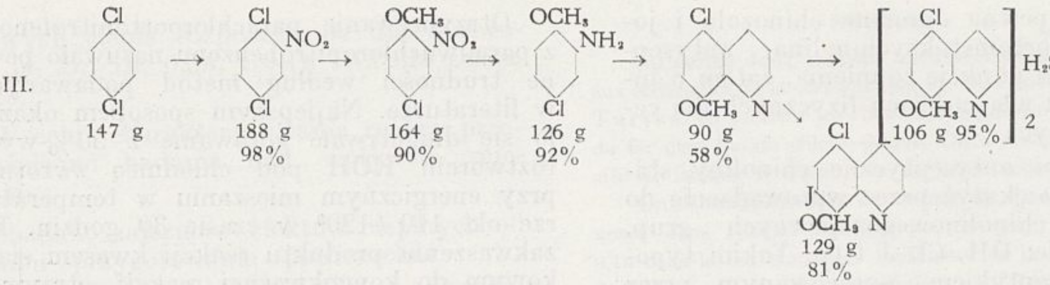
Otrzymywanie parachloroortonitrofenolu z paradwuchloronitrobenzenu nasuwało pewne trudności według metod podawanych w literaturze. Najlepszym sposobem okazało się długotrwałe gotowanie z 50%-wym roztworem KOH pod chłodnicą zwrotną, przy energicznym mieszaniu w temperaturze ok. 110+120° w czasie 30 godzin. Po zakwaszeniu produktu reakcji kwasem siarkowym do kongokwaśnej reakcji, otrzymany ortonitroparachlorofenol oddestylowano z przegrzaną parą (120°), otrzymując wydajność około 76% teorii. W tych samych warunkach zastosowany NaOH dawał wydajność około 60% teorii. Redukcja paranitrochlorofenolu przebiega łatwo z wydajnością około 91%, redukując go siarczkiem sodowym. Mol nitrochlorofenolu dodajemy drobnymi porcjami do zaniku czerwonego zabarwienia do 700 g wrzącego 25%-ego roztworu siarczku sodowego 61%-ego. Otrzymany produkt rozcieńczano wodą i chloronitrofenol strącano około 200 g $NaHCO_3$. Surowy produkt oczyczczono przez destylację z parą przegrzaną.

22 g otrzymanego aminochlorofenolu mieszano z 15 g nitrochlorofenolu, 60 g gliceryny i 50 g kwasu siarkowego 66° Bé, i ogrzewano w czasie 3 godzin na łaźni olejowej przy 130°, poczem oddestylowano z parą wodną nieprzereagowany chloronitrofenol. Produkt reakcji zobojętniono 30 g NaOH i ostatecznie około 17 g sody kalcynowanej, aż do słaboalkalicznej reakcji. Chlorooksychinolinę oddestylowano z parą przegrzaną (160°), otrzymując około 64% teorii wydajności.

18 g otrzymanej anachlorooksychinoliny rozpuszczono w 400 cm^3 wody zawierającej 6 g NaOH, poczem dodano roztwór 16 g KJ w 50 cm^3 wody. Otrzymany gorący roztwór po odsączeniu zadano powoli roztworem podchlorynu, zawierającym 5% aktywnego chloru, w ilości 142 g. Po przereagowaniu całego podchlorynu w temperaturze ok. 80° do nieco ostudzonego roztworu dodano powoli 50 g 5% roztworu HCl i pozostawiono na 24 godziny. Otrzymany osad po odsączeniu i przemyciu wodą i następnie roztworem tiosiarczanu (ok. 50 cm^3) ogrzewano do 50° z 50 g 1%-ego roztworu HCl w czasie godziny, poczem ponownie przemyto wodą i ostatecznie wysuszono, otrzymując wydajności około 85% teorii. Otrzymany produkt odpowiada w zupełności mar-

II.


III.



kom rynkowym *vioformu* (jodochlorooksychinoliny).

Otrzymywanie chlorometoksychinoliny i pochodnych zachodzi według następującego powyższego schematu.

Chloroanizydynę otrzymano przez ogrzewanie 100 g chloronitroanizolu w 500 g 15%-ego roztworu Na_2S 61%-ego w kolbie z chłodnicą zwrotną tak, aby ciecz energicznie wrzała w ciągu 3 godzin, poczem chloroanizydynę odpędzono z parą wodną przegrzaną (120°) i po ostudzeniu sączono. Wydajność od 89 do 92% teorii.

Anachloroortometoksychinolinę otrzymuje się według identycznej metody, jak oksychlorochinolinę, tylko z tą różnicą, że można zobojętniać samym NaOH. Po oddestylowaniu z przegrzaną parą i wykrystalizowaniu powstaje produkt topiący się po wysuszeniu przy 45°. Wydajność ok. 58% teorji, a przy zastosowaniu As_2O_5 jako środka utleniającego wydajność wzrasta do 62% teorii.

Przez rozpuszczenie jednego mola anachlooertometoksychinoliny w pół litra alkoholu i następne zadanie 52 g kwasu siarkowego 66°Bé powstaje odmiana chinozolu, która krystalizuje z wydajnością około 95% teorii. Odsączony produkt suszy się przy 30°. Otrzymany produkt jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i z wyglądu przypomina chinozol. Sama anachloroortometoksychinolina destyluje pod ciśnieniem 20 mm Hg w temperaturze 182° w postaci jasnosłomkowej cieczy, zastygającej następnie w formie gwiaździstych skupień krystalicznych. Chlorometoksychinolina jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie, z której krystalizuje w postaci dużych płaskich igieł, mających w stanie wilgotnym świetny połysk perłowy. Przy suszeniu jednakże kryształy rozpadają się na masę bezkształtną. Z parą wodną jest dość trudno lotną. Rozpuszcza się dość łatwo we wszystkich prawie rozpuszczalnikach organicznych.

Rozpuszczając mol metoksychlorochinoliny w litrze alkoholu metylowego otrzymano klarowny roztwór do którego następnie dodano 75 g sody rozpuszczonej w wodzie i do powyższej mieszaniny ogrzanej pod chłodnicą zwrotną do wrzenia dodano drobnymi porcjami jodu metalicznego 252 g. Otrzymany produkt reakcji rozcieńczono wodą, przyczem wypada metaoksychlorojodochinolina pod postacią oleju. Olej przemywa się najpierw 5%-ym HCl i następnie roztworem $Na_2S_2O_3$°. Produkt rozpuszcza się w rozcieńczonym alkoholu etylowym, z którego chlorojodometoksychinolina krystalizuje w postaci igiełek o t.t. 35°. Wydajność około 81% teorii. Ze względu na niski punkt topnienia nie nadaje się jako antyseptyk suchy, gdyż w temperaturze ciała ludzkiego ulega stopieniu, tworząc ciecz oleistą i tylko w takiej formie w mieszaninie ze środkami rozcieńczającemi mógłby znaleźć zastosowanie, jeżeliby nie wykazał szkodliwych działań wtórnych, przy rozprowadzaniu na powłokach organizmu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber die Darstellung von Vioform (Jodchloroxychinolin) und anderer Chinolinabkömlinge aus Paradichlorbenzol.

Verfasser bringen ein Verfahren, welches das p-Dichlorbenzol zum Ausgang nimmt und geeignet ist einen neuen Weg zu manchen pharmazeutisch wichtigen oder aussichtsreichen Präparaten zu bahnen.

Das Verfahren lehnt sich an das bereits 1927 beschriebene von Turski, Piotrowski, Winawer[1]) zur Darstellung von Guajacolsulfon-„orto"-Säure (I).

Die Darstellung von Chlorjodoxychinolin erfolgt nach (II). Der Uebergang zum p-Chlornitrophenol erfolgt am besten durch anhaltendes Kochen mit KOH (50%). NaOH gibt schlechtere Ausbeuten. Die Reduktion verläuft leicht mit Hilfe von Na_2S. Aminochlorphenol setzt sich mit Nitrochlorphenol in Beisein von Glyzerin und Schwefelsäure zu Chloroxychinolin(ana) um. Schliesslich wird Jod aus KJ mit NaOH und NaOCl eingeführt,

Chlormetoxychinolin wird nach (III) dargestellt. Ein Mol Anachlorortometoxychinolin in alkolischer Lösung gibt mit Schwefelsäure eine Abart von Chinosol. Mit metallischem Jod in methylalkoholischer Lösung und wässeriger Soda fällt das Metoxychlorjodchinolin als Oel an, das aus alkoholischer Lösung in Nadeln von Schmp. 35° kristallisiert.

O pewnych własnościach mieszanin wybuchowych[1])

Sur quelques régularités dans les propriétés des mélanges explosifs

Tadeusz URBAŃSKI

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 3 października 1938

Materiały wybuchowe stosowane w praktyce rzadko kiedy są substancjami czystymi. Przeważnie mamy do czynienia z mieszaninami dwu- lub wieloskładnikowymi.

Pod względem własności wybuchowych składników możemy odróżnić tu następujące rodzaje:

I. Mieszaniny w których żaden ze składników nie ma własności wybuchowych (przykład: proch czarny, mieszaniny chloranu lub nadchloranu potasu z substancjami palnymi, mieszanki gazowe itp.).

II. Mieszaniny w których przynajmniej jeden składnik jest wybuchowy, część zaś składników nie ma własności wybuchowych (np. proch bezdymny z dwufeniloaminą i ewentualnie z centralitem lub kamforą, amonosaletrzane mat. wyb. górnicze—powietrzne (*antigrisouteux*) typu stosowanego w Niemczech i Polsce, mieszaniny zapalające).

III. Mieszaniny w których wszystkie składniki są substancjami wybuchowymi.

Poza tym można wszystkie mieszaniny należące do działu II i III podzielić na dwie wielkie grupy:

A) Mieszaniny zawierające nośnik tlenu (jak saletra, chlorany, nadchloran itp.)—do tej grupy należą też wszystkie mieszaniny I,

B) Mieszaniny nie zawierające nośnika tlenu.

Nieliczne tylko prace eksperymentalne istniejące w literaturze wybuchowej zajmują się różnymi własnościami mieszanin wybuchowych i wpływem poszczególnych składników na własności ogólne mieszanin. Wspomnę tu np. o ciekawej pracy Hoffmana[1]) mającej na celu zbadanie roli jaką odgrywają składniki najstarszej (a tak mało znanej) mieszaniny wybuchowej, jaką jest proch czarny, pracę Laffitte'a i Parisota[2]) nad szybkościami detonacji mieszanin azotanu amonu z różnymi substancjami wybuchowymi. Celem tej pracy było wyznaczenie szybkości detonacji samego azotanu amonu przez ekstrapolację.

Należy również wspomnieć o pracach Schmerbera[3]), który wyznaczył w drodze rachunkowej stałe charakterystyczne mieszanin wielu substancji z saletrą amonową, a poza tym oznaczył wydęcie, jakie dają w bloku ołowianym mieszaniny azotanu amonu z rozmaitymi nitrozwiązkami oraz nitrocelulozą.

Brak jednak systematycznych doświadczeń, mających na celu uzyskanie możliwie wyczerpującej odpowiedzi na pytanie o wpływie poszczególnych składników mieszanin wybuchowych na ich własności wybuchowe. Wyjątek stanowią chyba jedynie systematyczne badania nad rozmaitymi stabilizatorami prochu bezdymnego[4]).

Chcąc wypełnić tę lukę w naszej znajomości materiałów wybuchowych autor pracy niniejszej rozpoczął w 1932 r. systematyczne doświadczenia w tym kierunku. Prace te, aczkolwiek dalekie jeszcze do ukończenia, dały już teraz pewne wyniki, rzucające nowe światło na własności mieszanin wybuchowych.

Prace tyczyły się głównie mieszanin typu II i III według klasyfikacji podanej wyżej.

Badania polegały na:

1) Analizie termicznej,
2) Określaniu stałości chemicznej mieszanin,
3) Określaniu temperatur pobudzających mieszaniny do wybuchu,
4) Określanie wrażliwości mieszanin na uderzenie,
5) Określaniu szybkości detonacji mieszanin,
6) Określaniu ewentualnych innych własności wybuchowych.

I. Analiza termiczna jest podstawową próbą, która wyjaśnia, jakie jest wzajemne oddziaływanie dwu (lub więcej) składników danego układu, a więc czy tworzą one zwykłą mieszaninę, roztwór stały, czy też połączenie cząsteczkowe.

Analiza termiczna substancji wybuchowych ma poza tym znaczenie szczególne dla techniki wybuchowej: podaje ona temperaturę topnienia mieszanin, a wszak wiadomo, że temperatura topnienia materiału wybuchowego decyduje niejednokrotnie o możliwości zastosowania go do celów praktycznych. Tak więc materiał wybuchowy przeznaczony do napełnienia pocisku przez na-

---

[1]) Praca referowana przez autora na X Międzynarodowym Kongresie Chemicznym w Rzymie dn. 21 maja 1938 r.

lanie w stanie stopionym nie powinien mieć zbyt wysokiej temperatury topnienia [5]), nie powinien też zawierać części topiących się w temperaturze zbyt niskiej.

Dodanie znów substancji obniżających temperaturę krzepnięcia nitrogliceryny daje możność wytwarzania dynamitów niemarznących [6]).

To też systematyczne badania mieszanin, zawierających substancje wybuchowe nie należą bynajmniej do rzadkości, że wspomnę o pracach: Hollemana [7]), Herlina [8]), Giua [9]), Jefremowa [10]), Lehmstedta [11]), Langenscheidta [12]), Wogrinza i V'ari [13]), Bella [14]), Pascala [15]), Kasta [16]), Gibsona [17]), Taylora i Rinkenlacha [18]), Andrewsa [19]), Tamburriniego [20]), Jovineta [21]) Kurita i Hagui [22]), Médarda [23]), Wylera [24]), Hammicka, Andrewsa i Hampsona [25]), Hrynakowskiego i Kapuścińskiego [26]) oraz innych [27]).

Niektóre z tych prac, tyczące się układów, zawierających izomeryczne nitrozwiązki lub też nitrozwiązki o rozmaitym stopniu znitrowania, miały również charakter praktyczny: ułatwienie poznania składu domieszek — izomerów lub produktów niedonitrowanych, tworzących się obok produktu głównego — oraz ilościowego ich określenia (np. prace Giua, Gibsona, Hollemana, Pascala, Wylera).

Zanotować wreszcie należy nadzwyczaj liczne prace Kremanna [28]) i jego współpracowników oraz kilku innych autorów [29]), mające przede wszystkim cel teoretyczny.

Ogółem autor pracy niniejszej zebrał [30]) dane różnych autorów znajdując, że zbadano około 450 układów, zawierających nitrozwiązki i estry kwasu azotowego.

W Zakładzie Technologii Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej zostały również wykonane przez autora pracy niniejszej i jego współpracowników liczne doświadczenia w dziedzinie analizy termicznej, głównie mieszanin, zawierających estry kwasu azotowego, takie jak: nitroglikol, nitrogliceryna, nitroerytryt, nitropentaerytryt, nitromannit. Poza tym zbadano układy, zawierające trójmetyleno-trójnitroaminę oraz kilka układów z kwasem pikrynowym. Ogółem zbadano 87 układów.

Oto w kilku słowach wyniki tych prac, które w większej części zostały już ogłoszone drukiem w „Rocznikach Chemii" w czasie 1933 — 1937 r. Tak więc układy, zawierające nitroglicerynę zbadał J. Hackel [31]).

Układy te były zbadane dla dwu postaci krystalicznych nitrogliceryny: postaci trwałej i nietrwałej. Dotyczą one wielkiej liczby nitrozwiązków oraz estrów kwasu azotowego, takich jak nitroglikol, nitroerytryt, nitropentaerytryt i nitromannit.

J. Hackel spostrzegł między innymi faktami, że nitrogliceryna tworzy połączenie topiące się niejednorodnie z centralitem etylowym (dwuetylo-dwufenilomocznikiem), natomiast daje zwykły eutektyk z centralitem metylowym.

Poza tym Hackel zbadał wpływ domieszki różnych substancji na krystalizację obu odmian.

Okazuje się, że istnieją substancje, które wyraźnie ułatwiają powstawanie jednej z odmian.

Układy z nitroerytrytem zbadał T. Urbański [32]) znajdując, że ten ester tworzy połączenie cząsteczkowe z α-trójnitrotoluenem i 1.2.4.6-trójnitroanizolem. Natomiast nie tworzy połączenia z *s*-trójnitrobenzenem, γ-trójnitrotoluenem, 1.2.4.6-trójnitrofenetolem, ani też z *m*-dwunitrobenzenem i 1.2.4-dwunitrotoluenem.

Według badań T. Urbańskiego [33]) nitropentaerytryt nie tworzy połączeń z żadną ze zbadanych jedno-, dwu- i trójnitrowych pochodnych benzenu, toluenu, anizolu.

Nitromannit (sześcioazotan mannitu) daje znów bardzo liczny szereg połączeń z jednonitrozwiązkami, jak nitro-benzenem, -toluenem (*o*, *m* i *p*), -anizolem (*o*, *m* i *p*), -fenetolem (*p*), -benzoesanem etylu (*o*, *m*, *p*), -naftalenem (α).

Wszystkie połączenia należą do kategorii topiących się niejednorodnie z dysocjacją.

Rzecz ciekawa, że nitromannit nie tworzy połączenia z *p*-nitrobenzaldehydem oraz nitrobenzoesanem metylu (*o*, *m*, *p*).

Metyleno-trójnitroamina (heksogen) według pracy T. Urbańskiego i J. Rabek-Gawrońskiej [35]) daje również wyłącznie eutektyki ze zbadanymi nitrozwiązkami, centralitem, dwufeniloaminą i kamforą.

II. Trwałość chemiczna mieszanin.

W 1933 r. autor pracy niniejszej ogłosił na III Zjeździe Chemików Polskich wyniki badań wykonanych wspólnie z B. Kwiatkowskim [36]) nad stałością mieszanin pentrytu oraz innych estrów kwasu azotowego z nitrozwiązkami aromatycznymi.

Wyniki tych badań były następujące: okazało się, że nitrozwiązki wywierają wyraźny wpływ destabilizujący na pentryt, podczas gdy działanie na nitrocelulozę jest wyraźnie stabilizujące, natomiast stałość ni-

trogliceryny i nitromannitu nie ulega zmianie pod wpływem dodania nitrozwiązków.

Spostrzeżenie to było tak nieoczekiwane, że przed ostatecznym ogłoszeniem tych wyników uznaliśmy za konieczne powtórzenie doświadczeń w sposób jak najbardziej systematyczny, przy użyciu substancyj jak najstaranniej oczyszczonych.

Szczegółowe badania ogłosiliśmy w 1935 i 1936 r.[37]). Badanie stałości dokonane było metodami: określenia kwasowości *pH* mieszanek ogrzewanych w temperaturze 120° (a dla mieszanek z nitrogliceryną—w 110°) oraz badania w 134,5° (w przypadku mieszanin z nitrogliceryną — w 110°) metodą Talianiego zmodyfikowaną przez Goujona.

Tą drogą wyjaśniono wpływ następujących nitrozwiązków na pentryt, nitrocelulozę i nitroglicerynę:

jedno-, dwu- i trój-nitrobenzenu,

jedno- dwu- (*o*- i *p*-), i trój-nitrotoluenu.

Potwierdzają one w całej rozciągłości spostrzeżenia dokonane poprzednio. Do zanotowania jest bardzo ciekawe spostrzeżenie, że nitrobenzen obniża stałość nitrogliceryny. Przytem udało się stwierdzić następującą prawidłowość: poszczególne nitrozwiązki różnią się między sobą pod względem wpływu na stałość zbadanych estrów kwasu azotowego, przy czym za ogólną regułę można przyjąć, że jednonitrowe pochodne najsłabiej stabilizują lub najsilniej destabilizują te estry, natomiast trójnitrowe pochodne najsilniej stabilizują i najsłabiej destabilizują.

Niezależnie od nas do podobnych wyników doszedł włoski chemik Tonegutti[39]), znajdując, że mieszaniny pentrytu z 10—50% trotylu są znacznie mniej stałe niż czysty pentryt. Podobnie dodatek nitrogliceryny obniża stałość pentrytu.

W dalszym ciągu swych doświadczeń doszliśmy do spostrzeżenia, że liczba substancji obniżających stałość pentrytu jest bardzo znaczna. Należą do nich takie stabilizatory jak dwufeniloamina, centralit, alkohol izo-amilowy. Okazało się, że substancje, które silniej stabilizują nitrocelulozę silniej też destabilizują pentryt[40]).

W przytoczonej wyżej pracy Tonegutti bada również wpływ domieszki trotylu na heksogen. Znajduje on, że mieszanina heksogenu z trotylem (50%), przy próbie Talianiego trwającej 100 godz. w 120° lub 50 godz. w 130° daje większą prężność produktów gazowych niż sam heksogen. Tymczasem mieszanina z 30% daje w tej samej próbie prężność nieco mniejszą.

Stałość mieszanin heksogenu z nitrozwiązkami była badana również i przez nas. W pracy wykonanej wspólnie z p. inż. Krawczykiem wyjaśniliśmy, że przy ogrzewaniu w 134,5° heksogen ulega rozkładowi równie trudno jak i trotyl. Nawet mieliśmy możność zanotowania większej prężności gazów, wydzielających się z trotylu, niż wydzielających się z heksogenu.

Natomiast mieszanina heksogenu z trotylem wykazuje stosunkowo szybszy rozkład, charakteryzujący się większą prężnością gazów. (tablica 1).

Istnieje jakgdyby więc ujemny wpływ trotylu na heksogen czy też heksogenu na trotyl.

Podobne spostrzeżenia poczyniliśmy w wypadku mieszanin heksogenu z niesymetrycznym γ-trójnitrotoluenem.

TABLICA 1

Trwałość mieszanin trotylu z heksogenem wobec ogrzewania (metoda Talianiego i Goujona)

Substancja badana	Próbki g.	Prężność po 24 godz. ogrzewania w 134,5° mm. Hg.
Trotyl	1,625	16,0
,,	0,325	12,0
γ-trójnitrotoluen	1,625	10,5
,,	0,325	9,0
Heksogen	1,625	11,5
,,	1,248	11,5
Mieszanina:		
20% trotylu	0,312	39,0
80% heksogenu	1,248	
Mieszanina:		
20% γ-trójnitrotoluenu	0,325	38,0
80% heksogenu	1,300	

III. Temperatura pobudzenia mieszanin.

Jak wykazały badania wykonane przeze mnie przy współpracy pp. Krawczyka i Piotrowskiego, mieszaniny dwu substancji wybuchowych, posiadających rozmaite temperatury pobudzenia wykazują bardzo charakterystyczny bieg krzywej, wyrażającej zależność temperatur pobudzenia od składu mieszanin.

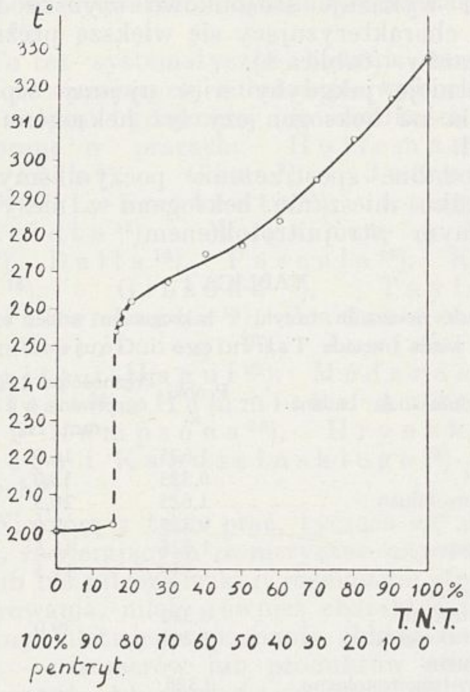
Mianowicie dostrzegamy dwie grupy mieszanin: każda z nich ma temperaturę pobudzenia zbliżoną do temperatury pobudzenia czystych składników. Przejście od jednej grupy mieszanin do drugiej może odbywać się w sposób nieciągły. Taką wybitną nieciągłość widzimy na przykładzie mieszanin pentrytu z nitrozwiązkami aromatycznymi.

Oto wyniki badania mieszanin pentrytu z trotylem, wykonanego przez p. Piotrowskiego: tablica 2 i rycina 1.

Sposób wykonania doświadczeń był następujący: 0,5 g mieszaniny umieszczano w łaźni ze stopem Wooda ogrzanej do 150°. Łącznie ogrzewano tak, by temperatura wzrastała z szybkością 10° na minutę.

W przypadku mieszanin pentrytu z trotylem nieciągłość występuje przy przejściu od mieszanin zawierających 15% trotylu

do mieszanin zawierających 16% tego nitrozwiązku. Mamy tu raptowne przejście od temperatury ok. 198° do temperatury ok. 246°. Dowodem wyraźnej nieciągłości jest zauważony fakt, że badanie mieszanin o składzie pośrednim między 15% a 16%



Rycina 1.

trotylu daje jedną z tych dwu temperatur (ok. 198° lub ok. 246°) natomiast ani razu nie zauważono pośrednich temperatur pobudzenia.

TABLICA 2

Mieszaniny pentrytu z trotylem

Nr.	Skład mieszanin % trotylu	Temperatura pobudzająca
1	0	200°
2	10	201°
3	15	202°
4	16	254°
5	17	256°
6	18	259°
7	20	262°
8	30	267°
9	40	275°
10	50	277°
11	60	284°
12	70	295°
13	80	306°
14	90	317°
15	100	328°

Podobne wyniki otrzymujemy w przypadku mieszanin pentrytu z dwunitrotoluenem i *p*-nitrotoluenem. Tutaj rozkład mieszanek bogatych w pentryt leży w pobliżu 200°, natomiast przy pewnej zawartości nitrozwiązku (ok. 20% dwunitrotoluenu, ok. 35% *p*-nitrotoluenu) gwałtowny rozkład bez wybuchu dokonywa się pod wpływem ogrzania do temperatury 320° (przy mieszankach z dwunitrotoluenem) i 340° (przy miesz. z *p*-nitrotoluenem).

Znacznie słabiej wyrażoną nieciągłość dostrzegamy u mieszanin trotylu z heksogenem.

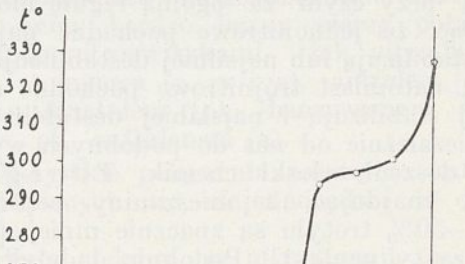
W pracy wykonanej wspólnie z inż. K r a w c z y k i e m znaleźliśmy, że np. mieszaniny heksogenu z trotylem wykazują zmienność temperatury pobudzania, zgodnie z ryciną 2 i tablicą 3.

TABLICA 3

Mieszaniny heksogenu z trotylem

Nr.	Skład mieszanin % trotylu	Temperatura pobudzająca
1	0	225°
2	10	225°
3	20	224°
4	30	225°
5	40	225°
6	50	226°
7	55	226°
8	57	227°
9	60	231°
10	62	246°
11	63	256°
12	65	270°
13	70	295°
14	80	298°
15	90	302°
16	100	328°

Nieciągłość jest tu mniej wyraźna, aczkolwiek zauważamy znaczny skok temperatury (z 220° do 280°) przy zmianie zawartości trotylu od ok. 57% do ok. 70%.



Rycina 2.

Dalsze badania nad temperaturą pobudzenia mieszanin rozmaitych substancji wybuchowych są w toku.

Wreszcie, w pracy wykonanej wspólnie z inż. P i l l i c h e m zauważyliśmy zjawisko godne zanotowania: znaczne obniżenie temperatury pobudzenia nitrozwiązków aromatycznych pod wpływem domieszki s i a r k i

To obniżenie jest szczególnie znaczne dla kwasu pikrynowego (tak więc temp. pobudzenia spada z 325° do 254° pod wpływem domieszki 3% siarki).

Natomiast działanie siarki na temperaturę pobudzania estrów kwasu azotowego (pentrytu i nitroerytrytu) jest mniej wyraźne.

Wreszcie działanie siarki na heksogen jest wprost przeciwne—powoduje wzrost temperatury pobudzenia tego materiału wybuchowego (tablica 4, rycina 3).

TABLICA 4
Temperatura pobudzająca mieszaniny substancji wybuchowych z siarką

Krzywa Nr.	1	2	3	4	5	6
% siarki	*s*-trójnitrobenzen	*α*-trójnitrotoluen	Kwas pikrynowy	Trójnitro-*m*-krezol	Tetryl	Heksogen
0	>400	333	330	299	203	229
1	—	326	294	287	201	230
2	—	318	262	273e*)	198	233
3	—	313	254	264e*)	196	234
4	—	307	252	262e*)	195	236
5	—	304e*)	251	261e*)	194	238
7	389	—	—	—	—	—
8	369	—	—	—	—	—
10	355	296e*)	247	256e*)	192	243
15	308	—	—	—	—	—
20	298	284	247	255	192	247
30	291	275	247	255	192	245

*) Znak „e" oznacza eksplozję.

IV. Wrażliwość mieszanin na uderzenie.

Dążąc do udoskonalenia metody badania wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie, rozwijając dalej piękne prace Muraoura[41]), Taylora i Weale'a[42]), Wöhlera i Wenzelberga[43]), autor pracy niniejszej udoskonalił nieco urządzenie kafarkowe Lenzego i Kasta osiągając względnie znaczny stopień dokładności[44]).

W doświadczeniach tych błąd pomiaru nie przekraczał 10%.

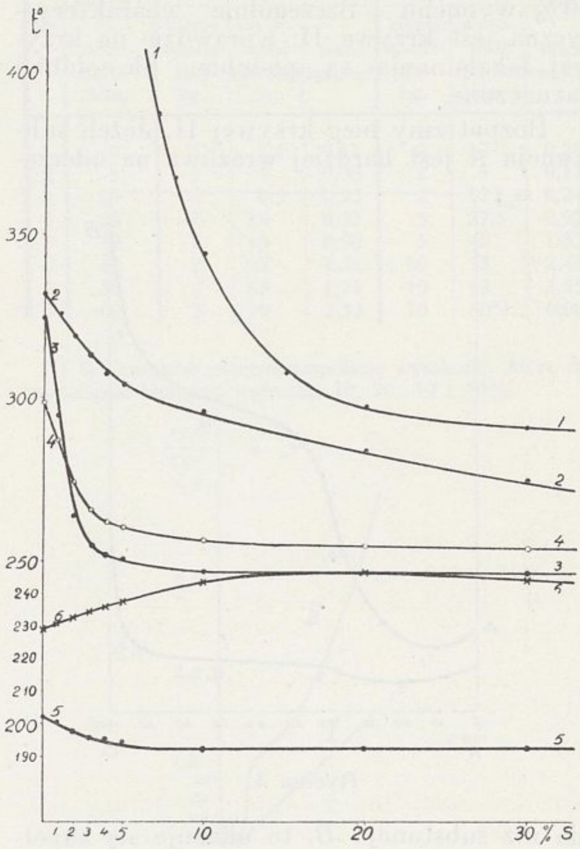
Oto najbardziej istotne sposoby osiągnięcia takiej dokładności:

1° Przyrządy tłoczkowe należy przed każdym doświadczeniem poddać „obróbce dynamicznej", polegającej na tym, że uderza się je (bez materiału wybuchowego) wielokrotnie, powodując pewne odkształcenia i ewentualnie zmiany strukturalne.

2° Dla każdej partji tłoczków należy wyznaczyć wysokość odskoku rozmaitych ciężarów, padających z rozmaitej wysokości (co zgodne jest z danymi Wöhlera i Wenzelberga).

Stąd oblicza się—z różnicy wysokości spadku i odskoku—rzeczywistą pracę w kgm/cm².

3° Dla pełniejszego poznania wrażliwości materiału wybuchowego na uderzenie, należy wyznaczyć przynajmniej dwie wyso-



Rycina 3.

kości np. najmniejszą, przy której osiągamy 10% wybuchów, największą, przy której osiągamy 50% wybuchów.

4° Przy każdej wysokości należy wykonać kilka (4—5) seryj po 10 uderzeń.

Nie ulega wątpliwości, w czym zupełnie zgadzam się ze zdaniem Burlota[45]), że mimo tych udoskonaleń metoda nie może nas całkowicie zadowolić, posiada bowiem szereg braków, których na razie nie mamy sposobu usunąć.

Stosując tę metodę autor zbadał wrażliwość na uderzenie szeregu mieszanin wybuchowych dwuskładnikowych.

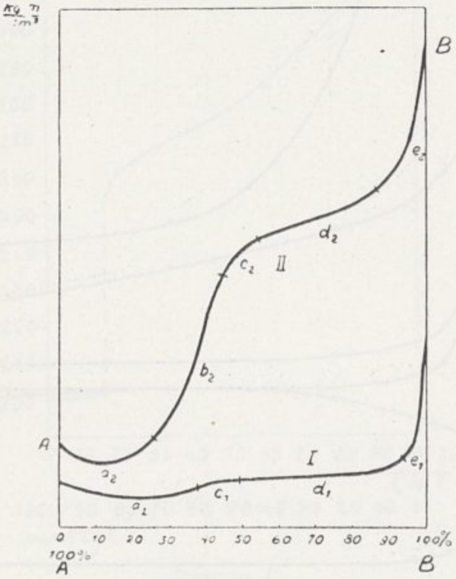
Liczne doświadczenia zarówno wykonane osobiście, jak i przez współpracowników doprowadziły do spostrzeżenia, że wrażliwość na uderzenie mieszanin można wyrazić za pomocą krzywych, których najbardziej ogólny kształt przedstawia rycina 4.

Na osi rzędnych tego wykresu mamy pracę w kgm/cm² potrzebną do spowodowania wybuchu mieszanki, której skład podaje oś odciętych. Składniki które same są

również substancjami wybuchowymi, oznaczyłem literami *A* i *B*.

Na wykresie podane są zasadnicze dwie krzywe: I wyrażająca prawdopodobieństwo 10% wybuchu, II — prawdopodobieństwo 50% wybuchu. Szczególnie charakterystyczna jest krzywa II; wprawdzie na krzywej I załamania są podobne, ale słabiej zaznaczone.

Rozpatrzmy bieg krzywej II. Jeżeli substancja *A* jest bardziej wrażliwa na uderze-



Rycina 4.

nia niż substancja *B*, to okazuje się zupełnie nieoczekiwanie, że dodanie substancji *B* (a więc mniej wrażliwej) do substancji *A* zwiększa wrażliwość tej ostatniej (odcinek a_2).

Dalszy wzrost zawartości substancji *B* w mieszaninie powoduje już zmniejszenie wrażliwości, czyli przesunięcie wrażliwości w kierunku odpowiadającym wrażliwości dodawanej substancji.

Zmniejszenie wrażliwości jest początkowo dosyć gwałtowne, co charakteryzuje się dosyć stromym zarysem krzywej (odcinek b_2). Z chwilą osiągnięcia wrażliwości przeciętnej między wrażliwością *A* i *B* następuje pewne zahamowanie dalszego wzrostu wrażliwości, co uwydatnia się na wykresie załamaniem (c_2).

Jak się okazuje, załamanie to jest bardzo charakterystyczne dla krzywych wyrażających zależność wrażliwości mieszaniny od jej składu.

Po załamaniu następuje odcinek średnich wrażliwości (d_2) który w pobliżu czystego składnika *B* przechodzi raptownie stromą krzywą (e_2) wgórę, dochodząc do punktu *B*.

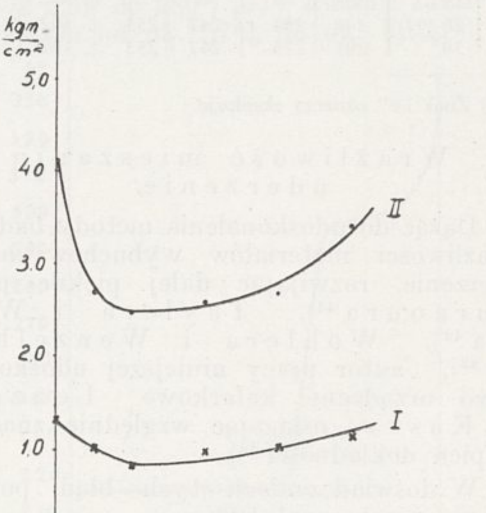
Jak widać z zarysu odcinka (e_2) dodanie do substancji mniej wrażliwej (*B*) nieznacznej nawet ilości substancji bardziej wrażliwej *A* powoduje gwałtowne zwiększanie wrażliwości.

Przykładem tego rodzaju mieszanin o wyraźnym przecięciu (*c*) mogą być mieszaniny heksogenu z trotylem (rycina 5).

Nie mogę w tym miejscu powstrzymać się od porównania kształtu tej krzywej z kształtem krzywej, charakteryzującej zależność temperatury pobudzania mieszanek od ich składu.

Istnieje wyraźne podobieństwo tych krzywych. Czy przypadkowe? Na to narazie trudno odpowiedzieć. Wydaje się jednak, że istnieje prawdopodobnie jakiś sens ogólny, głębszy tego podobieństwa. Możliwe, że wrażliwość materiałów wybuchowych na uderzenie, stanowiąc skomplikowaną funkcję nie tylko uderzenia, lecz i tarcia oraz ogrzania, wykazuje zależność od składu mieszanin podobną jak i wrażliwość na ogrzewanie.

Jeżeli do substancji wybuchowej dodamy pewną ilość substancji krystalicznej niewybuchowej to również możemy dostrzec uczulenie substancji wybuchowej. Spostrzeżenia tego dokonałem na podstawie badania wpływu chlorku potasu i saletry potasowej na wrażliwość heksogenu.



Rycina 5.

Ostatnio udało mi się rozszerzyć to spostrzeżenie na kilka innych przykładów.

Tak więc inż. J. Pillich wyjaśnił, że dodanie siarki do trotylu w ilości do 40% znacznie uczula ten nitrozwiązek (rycina 5 i tablica 5).

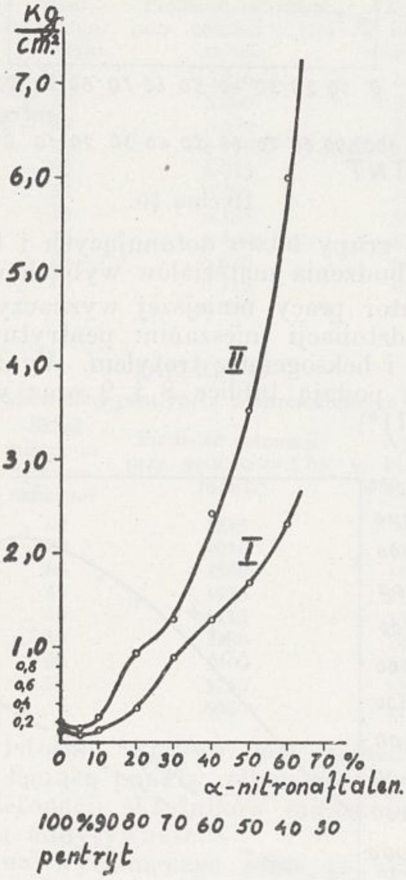
Pp. Bohatyrewicz i T. Galas, badając wrażliwość na uderzenie mieszanin czterooctanu pentaerytrytu i nitronaftalenu z pentrytem wyjaśnili, że domieszka nieznacznych ilości (5%) tych substancyj

do pentrytu powoduje jego uczulenie. (rycina 6, tablica 6).

TABLICA 5

Wpływ siarki na wrażliwość trotylu wobec uderzenia

Nr.	Skład mieszanin % siarki	Praca minimalna dająca 10% wybuchów			Praca maksymalna dająca 50% wybuchów		
		ciężar spadający kg.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²	ciężar spadający cm.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²
1	0	5	40,5	1,35	10	55,0	4,10
2	5	5	32,0	1,03	10	35,0	2,68
3	10	5	25,0	0,81	10	30,0	2,28
4	20	5	31,0	0,98	10	34,0	2,58
5	30	5	32,0	1,03	10	35,0	2,68
6	40	5	35,0	1,13	10	45,0	3,40



Rycina 6.

Uczulenie to szybko przemija w miarę zwiększania ilości substancji dodawanej do pentrytu. Z dużą więc dozą słuszności fabryka *Bombrini Parodi Delfino* patentuje[46]) mieszaniny topliwe, zawierające octan pentaerytrytu w ilości 20—30% w mieszaninie z pentrytem. (rycina 7, tablica 7).

Przy tej ilości topnika mieszanina staje się względnie mało czuła.

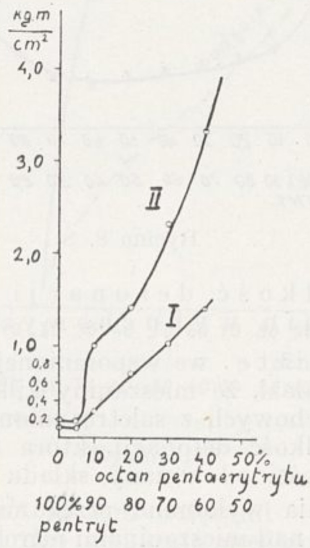
Podobnie uczulająco działa obecność saletry amonowej. Wpływ uczulający tej soli

TABLICA 6

Wrażliwość na uderzenie mieszanin pentrytu z α-nitronaftalenem

Nr.	Skład mieszanin: % nitronaftalenu	Praca minimalna dająca 10% wybuchów			Praca maksymalna dająca 50% wybuchów		
		ciężar spadający kg.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²	ciężar spadający kg.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²
1	0	2	5,5	0,11	2	10	0,20
2	5	2	4	0,08	2	8	0,17
3	10	2	6,5	0,13	2	12	0,24
4	20	2	18	0,37	5	27,5	0,92
5	30	2	45	0,90	5	40	1,33
6	40	2	65	1,31	10	33	2,43
7	50	2	85	1,71	10	48	3,55
8	60	5	70	2,33	10	80*)	6,00

*) Wyznaczone przez ekstrapolację wysokości, które dają prawdopodobieństwo wybuchu 10, 20, 30 i 40%.



Rycina 7.

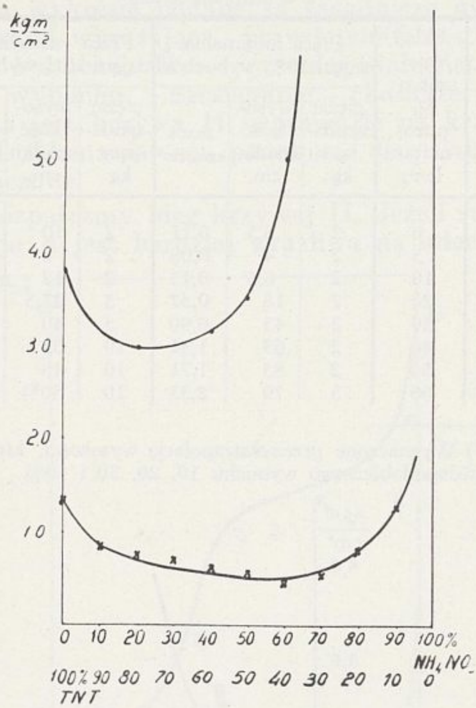
TABLICA 7

Wrażliwość na uderzenie mieszanin pentrytu z octanem pentaerytrytu

Nr.	Skład mieszanin: % octanu pentaerytrytu	Praca minimalna dająca 10% wybuchów			Praca maksymalna dająca 50% wybuchów		
		ciężar spadający kg.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²	ciężar spadający kg.	wysokość spadku cm.	praca kgm/cm²
1	0	2	5,5	0,11	2	10,0	0,20
2	5	2	5,0	0,10	2	9,0	0,18
3	10	2	15	0,30	2	50	1,0
4	20	2	35	0,70	2	70	1,40
5	30	2	50	1,00	5	70	2,32
6	40	2	70	1,40	10	45	3,33

na trotyl zbadał w Zakładzie T. M. W. dr J. H a c k e l[47]). Wyniki jego doświadczeń podaje rycina 8. Widzimy tu, że najbardziej wrażliwe są mieszaniny, zawierające 30—60% saletry amonowej. Pod wzglę-

dem wrażliwości odpowiadają mniej więcej kwasowi pikrynowemu.

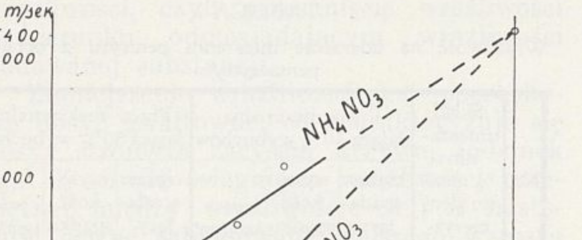


Rycina 8.

V. Prędkość detonacji mieszanin wybuchowych.

Laffitte we wspomnianej już wyżej pracy znalazł, że mieszaniny kilku substancji wybuchowych z saletrą amonową wykazują prędkość detonacji, która zmienia się w zależności od zmiany składu mieszanin.

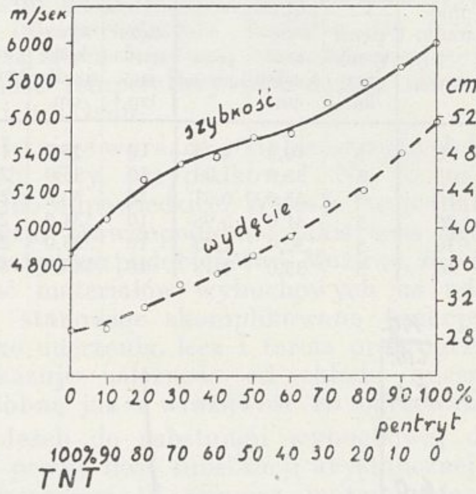
Badania wykonane przez autora pracy niniejszej nad mieszaninami nitroskrobi o zawartości 12,7% azotu z saletrą amonową lub sodową zdają się potwierdzać tę regułę,



Rycina 9.

jak to wynika z załączonego wykresu (rycina 9). Wykres nie obejmuje wprawdzie wszystkich mieszanek, jednak wyznaczone punkty układają się na linii prostej.

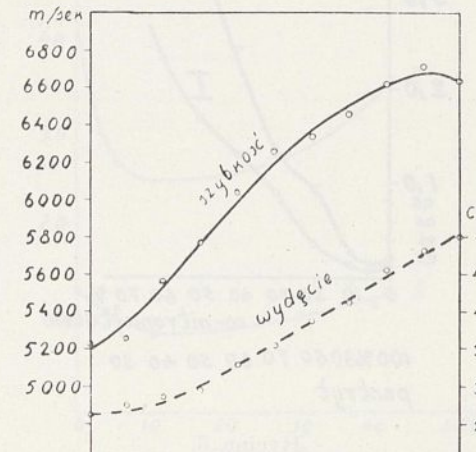
Nieco odmienny bieg krzywej otrzymujemy wówczas, gdy obydwa składniki nale-



Rycina 10.

żą do grupy łatwo detonujących i łatwych do pobudzenia materiałów wybuchowych.

Autor pracy niniejszej wyznaczył szybkość detonacji mieszanin: pentrytu z trotylem i heksogenu z trotylem. Wyniki tych badań podają tablice 8 i 9 oraz wykresy 10 i 11*).



Rycina 11.

Bieg krzywych wskazuje na to, że zależność prędkości detonacji od składu mieszanek zbliża się wprawdzie do zależności prostolinijnej, jednak wyraźnie daje odchylenie w kierunku większych szybkości deto-

*) Szybkość detonacji oznaczano metodą Dautriche'a w rurach żelaznych średnicy 2026 mm.

TABLICA 8

Mieszaniny pentrytu z trotylem

Nr.	Skład mieszanin: % trotylu	Prędkość detonacji przy gęstości = 1,04 m/sek.	Wydęcie w bloku ołowianym cm³.
1	100	4 865	290
2	90	5 050	295
3	80	5 260	315
4	70	5 345	340
5	60	5 385	350
6	50	5 490	370
7	40	5 510	390
8	30	5 675	425
9	20	5 785	440
10	10	5 870	480
11	0	6 005	515

TABLICA 9

Mieszaniny heksogenu z trotylem

Nr.	Skład mieszanin: % trotylu	Prędkość detonacji przy gęstości = 1,14 m/sek.	Wydęcie w bloku ołowianym cm³
1	100	5 230	290
2	90	5 260	300
3	80	5 570	310
4	70	5 770	315
5	60	6 035	345
6	50	6 260	365
7	40	6 335	390
8	30	6 460	410
9	20	6 620	445
10	10	6 710	465
11	0	6 590	480

TABLICA 10

Mieszaniny pentrytu z α-nitronaftalenem

Nr.	Skład mieszanin % nitronaftalenu	Prędkość detonacji przy gęstości = 1,05 m/sek.	Wydęcie w bloku ołowianym cm³
1	80	2815	60
2	70	4010	125
3	60	4560	180
4	50	4935	210
5	40	5115	235
6	30	5280	280
7	20	5400	320
8	10	5755	370
9	0	6060	515

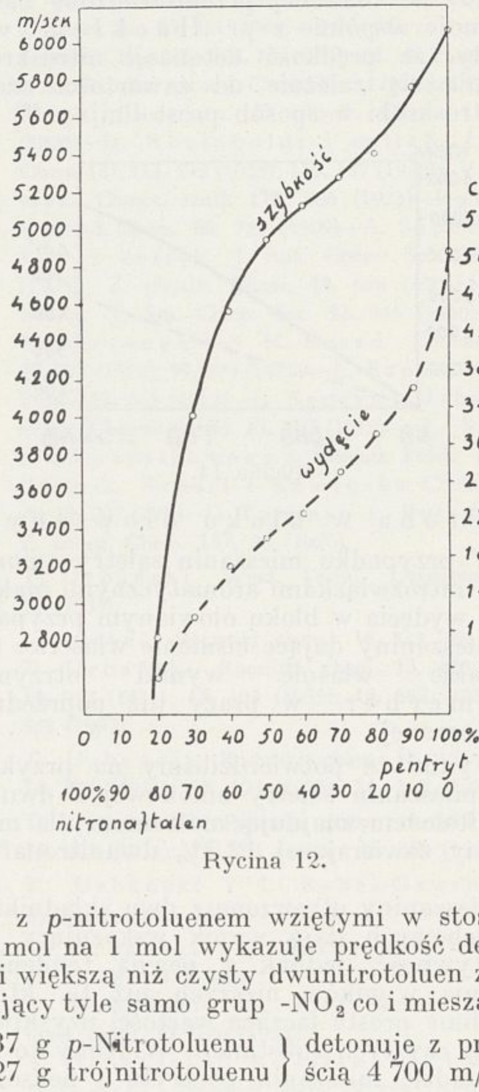
nacji. Istotnie, krzywa leży ponad linią prostą, łączącą punkty odpowiadające prędkości detonacji składników mieszanin, wyrażającą addytywność.

Można wytłumaczyć sobie to zjawisko tym, że składnik detonujący łatwiej i z większą szybkością (pentryt w jednym a heksogen w drugim układzie) jest czynnikiem, który działa pobudzająco na detonację drugiego składnika.

Krzywa szybkości detonacji mieszanin: pentryt — α-nitronaftalen wykazuje przebieg podobny (rycina 12, tablica 10). Spostrzegamy tu charakterystyczny spadek szybkości detonacji z chwilą, gdy zawartość nitronaftalenu w mieszaninie przekroczy 60%.

Również mieszaniny wykazują większą prędkość detonacji w porównaniu do czystych substancji o podobnej funkcji chemicznej, posiadających tę samą zawartość grup -NO_2.

Tak więc w pracy wykonanej z inż. M a g i e r ą, znaleźliśmy, że mieszanina troty-

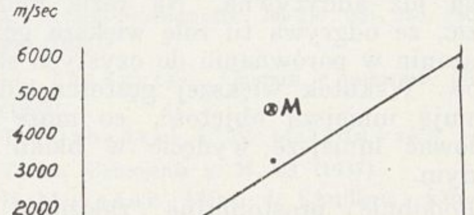


Rycina 12.

lu z *p*-nitrotoluenem wziętymi w stosunku 1 mol na 1 mol wykazuje prędkość detonacji większą niż czysty dwunitrotoluen zawierający tyle samo grup -NO_2 co i mieszanina:

137 g *p*-Nitrotoluenu } detonuje z prędko-
227 g trójnitrotoluenu } ścią 4 700 m/sek.

czysty 1.2.4 dwunitrotoluen — 3400 m/sek. (rycina 13).

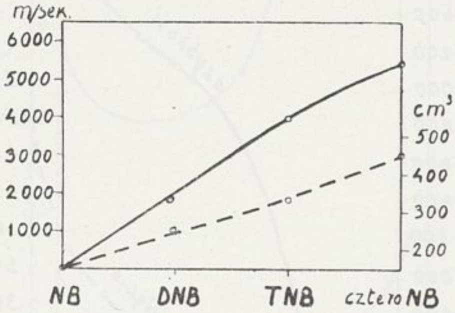


Rycina 13.

Przy sposobności zaznaczę, że zmiana szybkości detonacji pod wpływem wprowadzenia nowych grup NO_2 w pierścień ben-

zenowy odbywa się prostolinijnie. Badania Brzozowskiego[48]) dały następujące wyniki przy porównawczym określeniu prędkości detonacji DNB, TNB i cztero -NB. (rycina 14).

Również dawniej przeprowadzone badania moje wspólnie z p. Hacklem wyjaśniły, że prędkość detonacji nitroskrobi zmienia się zależnie od zawartości azotu w nitroskrobi w sposób prostolinijny. [50]).



Rycina 14.

VI. Próba w bloku ołowianym.

W przypadku mieszanin saletry amonowej z nitrozwiązkami aromatycznymi maksimum wydęcia w bloku ołowianym przypada na mieszaniny dające ciśnienie właściwe (*f*.)

Takie właśnie wyniki otrzymał Schmerber w pracy już poprzednio przytoczonej.

Wyniki te potwierdziliśmy na przykładzie mieszanin saletry amonowej z dwunitronaftalenem, znajdując maksimum dla mieszaniny zawierającej 12,5% dwunitronaftalenu.

Mieszaniny utworzone z dwu składników wybuchowych dają wynik wskazujący na addytywność, jednak z pewną tendencją dawania wyników niższych niż te, które daje linia prosta łącząca wartości uzyskiwane dla czystych substancji. Widzimy to na przykładzie mieszanin pentrytu i heksogenu (tablice 8, 9 i 10, ryciny 10, 11 i 12).

Trudno znaleźć przyczyny wyników niższych niż addytywne. Na razie możemy sądzić, że odgrywa tu rolę większa gęstość mieszanin w porównaniu do czystych składników. Wskutek większej gęstości ładunki zajmują mniejszą objętość, co może spowodować mniejsze wydęcie w bloku ołowianym.

Podobnie prostolinijną zależność widzimy między zawartością grup NO_2 w substancjach wybuchowych o budowie zbliżonej, a wynikiem próby w bloku ołowiu.

Wynik taki dostrzegany w liczbach ustalonych już dawniej przeze mnie i Hackla dla nitroskrobi o różnej zawartości azotu [50]) oraz z porównania wyników uzyskanych dla dwu-, trój- i cztero-nitrobenzenu [48]).

RÉSUMÉ.

Dans le but de mettre en évidence certaines régularités dans les propriétés des mélanges explosifs l'auteur a décrit plusieurs séries d'expériences exécutées depuis 1932 par lui même et ses collaborateurs.

Les recherches comprenaient dans leur majeure partie l'étude des mélanges dont un ou deux composants possèdent les propriétés explosives.

Les études comportaient les essais suivants:

1) Analyse thermique.
L'étude a établi l'existence de certains composés moléculaires de quelques esthers nitriques avec quelques nitrocomposés aromatiques.

2) Étude de la résistance à la chaleur.
L'étude a démontré l'action nuisible ou, au contraire, un effet stabilisant des nitrocomposés aromatiques sur certains éthersels nitriques.

3) Étude de la température d'inflammation.
L'étude a établi l'existence d'une certaine discontinuité suivant le changement de composition des quelques mélanges étudiés.

4) Étude de la sensibilité au choc.
La sensibilité au choc était examinée au moyen de la méthode „du mouton" perfectionnée par l'auteur. L'auteur a constaté une allure générale commune aux courbes exprimant la sensibilité au choc en foction de la composition des mélanges.

5) Étude de la vitesse de détonation.
L'étude a établi que les courbes de la vitesse de détonation en fonction de la composition des mélanges se rapprochent de droites.

6) Le même fait a été observé dans le cas de l'étude de l'évasement dans les blocs en plomb.

Laboratoire des Explosifs de l'École Polytechnique de Varsovie.

LITERATURA.

1. K. A. Hoffman. Sitzber. preuss. Akad. Wiss. **25**, 1929, **25**, 1930.
2. P. Laffitte i A. Parisot. Compt. rend. **203**, 1516 (1936).
3. Schmerber. Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **12**, 129, 151 (1917) i Bull. soc. ind. minérale **1915** (II), 179.
4. Np. M. Tonegutti. Atti V congresso naz. chim., Sardegnia 1935, 899.
5. Np. Chem. Fabrik. Griesheim. Pat. niem. 69897 (1892)—Ch. Girard. Pat. ang. 6045 (1905); pat. am. 895254 (1905)—Ph. Naoúm—(Dynamit A. G. vorm. A. Nobel). Pat. niem. 500884 (1930), Dynamit A. G. vorm. A. Nobel. Pat. niem. 499403, 505852 (1930) i in.
6. Naoûm *Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe* (1924), str. 17—20.—Mikołajczak. Pat. franc. 341911, 349078 (1904); pat. ang. 27706 (1904)—Dynamit A. G. vorm A. Nobel. Pat. niem. 183400 (1905)—W. Will. Pat. niem. 181754 (1906)—Köln—Rottweil Pulverfabr. Pat. niem. 179879 (1904).
7. A. F. Hollemann. Rec. trav. chim. **22**, 267 (1903)—A. F. Hollemann i Beekmann. Rec. trav. chim. **24**, 144 (1905)—A. F. Hollemann

i C. H. Sluiter. Rec. trav. chim. **25**, 212 (1905).
8. C. Herlin. Pat. ang. 26493 (1913).
9. M. Giua. Ber. **47**, 1718 (1914). Gaz. chim. ital. **45**, I, 339, 557 i II, 32, 348 (1915); **46**, II, 272 (1916)—M. Giua i C. Guastalla. Chimie & industrie **29**, 268 (1933).
10. N. Jefremow. Bull. Acad. Sc. Petrograd (6) **21**, 21 (1916)—J. Rus. Phys. Chem. Soc. **50**, 421, 441 (1917); **51**, 353 (1918); **59**, 391 (1927)—Ann. Inst. Analyse phys.-chem. **1**, 95, 145, 165 (1919)—N. Jefremow i A. Tichomirowa. Ann. Inst. Analyse phys.-chim. **3**, 269 (1926); **4**, 65, 92 (1928).
11. K. Lehmstedt. Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **13**, 118 (1918).
12. F. Langenscheidt. Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **14**, 66 (1919).
13. Wogrinz i Vàri. Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **14**, 249 (1919).
14. J. M. Bell i J. P. Sawyer. J. Ind. Eng. Chem. **11**, 1025 (1929)—J. M. Bell i Ch. H. Herty jr. J. Ind. Eng. Chem. **11**, 1124, 1128 (1919)—J. M. Bell, E. B. Cordon, F. H. Spry i W. White. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 59 (1920)—J. M. Bell i E. B. Cordon. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 307 (1920)—J. M. Bell i F. H. Spry. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 308 (1920)—J. M. Bell i J. L. Mc. Ewen. J. Ind. Eng. Chem. **14**, 536 (1927).
15. Pascal. Bull. soc. chim. (4), **27**, 388 (1920).
16. H. Kast. Spreng- u. Zündstoffe, 227, 341 (1921).
17. W. H. Gibson, R. Duckham i R. Fairbairn. J. Chem. Soc. **121**, 270 (1922).
18. C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach. Ind. Eng. Chem. **15**, 73, 795, 1070 (1923).
19. D. H. Andrews. J. Phys. Chem. **29**, 1041 (1925).
20. V. Tamburrini. Ann. chim. applicata **17**, 275 (1927).
21. Jovinet. Mém. poudres **23**, 36 (1928).
22. M. Kurita i J. Hagui. J. Chem. Soc. Japan. **50**, 155 (1929).
23. L. Médard. Mém. poudres **24**, 174 (1930/31).
24. Wyler. Helv. Chim. Acta **15**, 23 (1932).
25. H. L. Hammick, L. W. Andrews i J. Hampson. J. Chem. Soc. **1932**, 171.
26. Hrynakowski i Kapuściński. Roczniki chem. **14**, 115 (1934).
27. Np. P. F. Frankland i F. H. Garner. J. Soc. Chem. Ind. **39**, 257 (1920)—W. Friedrich i W. Brün. Ber. **63**, 2681 (1930).—L. Desvergnes. Chimie & industrie **25**, 3, 291 (1931).
28. R. Kremann. Monatsh. **25**, 1215, 1271 (1904); **26**, 143 (1905); **27**, 627 (1906)—R. Kremann i współpracownicy. Monatsh. od **27** (1906) do **46** (1925).
29. Np.: Blanksma. Chem. Weekbl. **10**, 137 (1913)—A. Buguet. Compt. rend. **149**, 857 (1909) — H. D. Crockford i F. H. Zurburg. J. phys. Chem. **34**, 214 (1930)—H. D. Crockford i A. E. Hughes. J. phys. Chem. **34**, 2117 (1930)—E. Hertel i J. Mischnat. Ann. **451**, 179 (1926)—E. Hertel i Romer. Ber. **63**, 2446 (1930)—Kendall. J. Am. Chem. **38**, 1319 (1916) — B. E. Kitran. Farmaceutski Vjestnik **14**, 777 (1924)—Olivari. Rend. soc. chim. ital. (2), **3**, 90 (1911)—J. C. Philip i S. H. Smith. J. Chem. Soc. **87**, 1735 (1905)—J. C. Philip J. Chem. Soc. **83**, 814 (1903)—Pfeiffer i współpr. J. prakt. Chem. (2), **121**, 70 (1929)—N. A. Puschin. i A. Fioletova. J. Chem. Soc. **121**, 2822 (1922)—N. A. Puschin. Z. physik. Chem. **124**, 16 (1926)—H. Rheinboldt i collab. J. prakt. Chem. (2), **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926)—V. Thomas. Compt. rend. **179**, 586 (1923)—Rudolfi. Z. physik. Chem. **66**, 729 (1909)—A. Saposchnikow i collab. J. Rus. Chem. Soc. **35**, 1073 (1903); Z. physik. Chem. **49**, 688 (1904)—E. L. Skau. J. Am. Chem. Soc. **52**, 945 (1930)—J. J. Sudborough i S. H. Beard. J. Chem. Soc. **97**, 773 (1910); **99**, 209 (1911).—L. Szperl. Chemik Polski **13**, 265 (1913)—L. Szperl i Urbanowska. Chemik Polski. **13**, 272 (1913)— L. Szperl i Gamarnikowówna. Chemik Polski **13**, 293 (1913)—L. Szperl i Kamińska. Chemik Polski **13**, 297 (1913—G. Tamman i Botschwar. Z. anorg. Chem. **157**, 28 (1926).
30. T. Urbański. Wiad. Techn. Uzbrojenia. **IV**, 61 (1935).
31. J. Hackel. Roczniki chem. **16**, 323, 366 (1936).
32. T. Urbański. Roczniki chem. **13**, 420 (1933); **14**, 932 (1934); **15**, 193 (1935); **16**, 362 (1936); **17**, 588 (1937).
33. T. Urbański. Roczniki chem. **13**, 421 (1933); **14**, 234 (1934); **15**, 195 (1935); **16**, 363 (1936).
34. T. Urbański. Roczniki chem. **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935); **16**, 359 (1936).
35. T. Urbański i I. Rabek-Gawrońska. Roczniki chem. **14**, 239 (1934).
35a. T. Urbański i J. Skrzynecki. Roczniki chem. **16**, 353 (1936).
36. T. Urbański i B. Kwiatkowski. Przemysł chem. **17**, 170 (1933).
37. T. Urbański, B. Kwiatkowski i W. Miładowski. Przemysł chem. **19**, 225 (1935). Z. ges. Schiess- u Sprengstoffw. **32**, 1, 29, 57, 85 (1937).
38. Goujon. Mém. artillerie française **8**, 887 (1929).—Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **26**, 217, 261, 289, 330, 362 400 (1931).
39. M. Tonegutti. Chimica e industria **17**, 517 (1935).
40. T. Urbański i W. Miładowski. Wiad. Techn. Uzbrojenia z. **35**, 65 (1937).
41. H. Muraour. Mém. de l'Artillerie franç. **12** 559 (1933).
42. W. Taylor i A. Weale. Proc. Roy. Soc. (A)., **138**, 92 (1932).
43. L. Wöhler i A. Wenzelberg. Z. angew. Chem. **46**, 173 (1933)—O. Wenzelberg. Dissert. Darmstadt 1930.
44. T. Urbański. Przemysł chem. **20**, 117, 179 (1936).

45. Burlot. Wiad. Techn. Uzbrojenia Nr **41**, 261 (1938).
46. Bombrini Parodi Delfino. Pat. niem. 651780 (1934—37).
47. J. Hackel. Wiad. Techn. Uzbrojenia Nr **38**,. 519 (1937).
48. T. Brzozowski. Wiad. Techn. Uzbrojenia Nr **26**, 399 (1934).
49. A. F. Holleman. Rec. trav. chim. **49**, 112 (1930).
50. J. Hackel i T. Urbański. Przemysł chem. **18**, 393 (1934).

Z badań nad składem i metodami przeróbki smoły otrzymywanej w piecach bezprzeponowych

Recherches sur la composition et les méthodes d'utilisation du goudron obtenu dans des fours à chauffage direct

Bonifacy WIĘCŁAWEK
Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Węglowy

Komunikat 106

Nadeszło 12 października 1938

Zagadnienie rentowności przeróbki węgli gazowo-spiekających na półkoks zależne jest w głównej mierze od rozwiązania problemu zbytu smoły pierwotnej.

W Anglii i Niemczech, gdzie technika półkoksowania znalazła duże zastosowanie, zagadnienie przeróbki prasmoły zostało ściśle związane z produkcją paliw ciekłych, a smoła pierwotna, lub jej destylaty znalazły odpowiednie miejsce w procesach upłynniania węgla, jako doskonały środek do wyrobu pasty węglowej w uwodornieniu metodą Bergiusa, lub też wprost jako surowiec do przerobu na benzynę przez uwodornienie łącznie z krakingiem.

W Polsce wobec małej produkcji prasmoły, zagadnienie jej przerobu i zbytu posiada raczej znaczenie badawcze, ściśle wiążące się z opracowaniem techniki półkoksowania lub w przyszłości z problemami paliw ciekłych.

Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego opracowując od szeregu lat nowe metody koksowania węgli polskich, a jednocześnie zajmując się syntezą paliw ciekłych musiał zetknąć się z zagadnieniem przerobu smoły pierwotnej.

Jednym z tematów prac nad smołą pierwotną było oznaczanie składu procentowego ważniejszych produktów wydzielonych z różnych smół, otrzymywanych z pieców doświadczalnych Chem. Inst. Bad., a opierając się na charakterystyce wydzielonych produktów porównanie niektórych metod przerobu smoły pierwotnej na benzynę, solvent naftę, oleje neutralne itp. W pierwszej części tej pracy chodziło przede wszystkim o ustalenie metody badań wobec braku wzorcowych przepisów dla analiz smół. Badania wstępne w rezultacie wykonywano według przepisów *Standarization of Tar Products Tests Committee*[1]); a szczegółowe oznaczenie wykonano według łaskawie nam udzielonych przez Fabrykę Chemiczną Związku Koksowni w Wielkich Hajdukach *Załączników do umowy o przerobie smoły między F. Ch. Zw. Koksowni i Wspólnotą Interesów.*

Smołę do badań otrzymano jako średnią próbę z odstojników, z półkoksowania różnych węgli, tak, że podane niżej tablice, wykresy i zestawienia odnoszą się do smół znakowanych A, B, C, D, zależnie od węgla lub mieszanki użytej do półkoksowania z pieca szybowego lub komorowego bezprzeponowego Chem. Inst. Bad.

Charakterystyka wstępna:

Dla podania wstępnej charakterystyki smół pierwotnych oznaczono ich ciężary właściwe piknometrycznie w temperaturze 20^0 i przeliczano na temperatury $15{,}5^0$, przyjmując poprawkę na $1^0 = 0{,}00065$. Zawartość wody oznaczano objętościowo z pierwszej frakcji (do 170^0) i przeliczano procentowo na ilość smoły surowej. Oznaczanie wolnego węgla wykonano metodą Köhlera popiołu przez odpędzenie części lotnych, spalanie i wyprażanie odważonej próbki (6 g), asfalteny wreszcie według *Norm i Przepisów Drogowego Instytutu Badawczego P. W.* (met. benzynowa). Destylację prasmoły prowadzono na aparaturze według norm polskich dla smoły drogowej.

W przedstawionej poniżej tablicy 1 zestawiono wyniki tych oznaczeń dla czterech smół. Znaczne różnice występują w

[1]) Standard Methods for Testing Tar and Its Products 1929.

oznaczeniach zawartości wolnego węgla, asfaltenów i frakcji lekkich benzyn.

TABLICA 1

	Smoła			
	A	B	C	D
Ciężar właściwy smoły bezwodnej w 15,5°	1,129	1,087	1,071	1,062
wolny węgiel % .	11,2	0,7	0,4	0,2
popiół %	0,17	0,3	0,7	0,2
asfalteny % . . .	14,6	3,1	3,5	2,7
woda %	3,5	3,7	2,2	1,1
Przebieg destylacji				
Frakcja do 170° .	0,9	2,0	5,3	13,6
„ 170—230°	6,4	14,9	8,6	23,6
„ 230—300°	27,7	16,4	18,1	17,6
„ ponad 300°	6,5	24,2	15,4	21,1
Pak K. S. 70° . .	54,7	35,2	49,9	29,0
Straty	0,3	3,6	0,5	3,1
Razem . . .	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Kwasy smołowe.

Smoła pierwotna wobec znacznej zawartości kwasów smołowych, przede wszystkim winna być rozważana, jako surowiec do otrzymywania fenoli. Dla tego też należało oznaczyć całkowitą procentową zawartość kwasów smołowych występujących w tym surowcu. Na podstawie wyników otrzymanych z analiz szczegółowych smół gazowniczej, koksowniczej i pierwotnej stwierdzono, że procentowa zawartość kwasu karbolowego jako głównego i najcenniejszego składnika jest najmniejsza w smole pierwotnej. Jednak występowanie wyższych fenoli zmetylowanych lub dwu i trójoksyfenoli sprawia, że ogólna ilość związków kwaśnych w smole pierwotnej jest znacznie wyższa, aniżeli dla smoły koksowniczej lub gazowniczej.

Dla tego też dla jednej ze smół pierwotnych (*B*) szczegółowo zanalizowano uprzednio rozdestylowane na frakcje oleje wrzące w granicach 170° — 230°, 230° — 300° i powyżej 300° oznaczając ich ciężary właściwe i procentową zawartość związków kwaśnych i stwierdzono, że olej wrzący w granicach 170 — 230° posiada najwyższą procentową zawartość fenoli wynoszącą 50%, jak widać z danych tablicy 2.

TABLICA 2

Frakcja	Ciężar właściwy w 20°	% fenoli
do 170°	0,874	25
170—230°	0,965	50
230—300°	0,995	34
300—340°	1,027	20

Aby znaleźć maksymalne stężenie kwasów smołowych w poszczególnych frakcjach rozdestylowano je ponownie odbierając destylaty co dziesięć stopni i w tych frakcjach oznaczono procentową zawartość fenoli.

Okazało się, że destylat odebrany w granicach 200 — 210° posiada maksymalne stężenie olejów kwaśnych, wynoszące 66% co należy tłumaczyć dużą ilością krezoli i ksylenoli w tej frakcji. Otrzymane wyjak widać z danych tablicę 3.

TABLICA 3

Frakcja	Gęstość w temp. 30°	% olejów kwaśnych
170—180°	0,913	37
180—190°	0,938	48
190—200°	0,964	60
200—210°	0,972	66
210—220°	0,971	64
220—230°	0,966	59
powyżej 230°	—	—

W oleju odbieranym przez destylację w granicach temperatur 230 — 300° i powyżej 300° na frakcje co 20° procentowa zawartość kwasów smołowych szybko maleje z 49% dla frakcji 230 — 250° do 11%, dla frakcji powyżej 300°, jak na tablicy 4.

TABLICA 4

Frakcja	Gęstość w temp 30°	% olejów kwaśnych
230—250°	0,962	49
250—270°	0,976	36
270—290°	0,981	27
290—300°	0,989	20
powyżej 300°	—	11

Następnie należało oznaczyć ilości kwasów smołowych w paku, jednak trudności związane z rozdziałem oleju od cieczy ekstrahującej nie pozwoliły na dokładne wykonanie analizy. Przyjęto więc zgodnie z pracami Schneidera i Fischera[2]) oraz badaniami wykonanymi w Anglii, w Fuel Research Station, że ogólna ilość związków kwaśnych zawartych w smole pierwotnej jest podzielona proporcjonalnie między pak i oleje smołowe w stosunku do ich procentowej zawartości na wagę.

A więc dla smoły powyżej badanej, oleje wrzące do 340° posiadają w sumie 18,25% kwasów smołowych, to dla paku zgodnie z powyższym przypada 11,1%, a łącznie dla smoły 29,35% wagowo kwasów smołowych. Tak duże ilości związków kwaśnych w prasmole lub jej olejach utrudniały zastosowanie tych ostatnich do napędu motorów i dotąd to zagadnienie nie jest pozytywnie rozwiązane.

---

[2]) Schneider, W. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **2**, 80 (1917) — Fischer. F. Brennstoff-Chem. **1**, 31, 47 (1920) — Fuel Research Tech. pap. Nr. 32.

Oleje neutralne.

Nasuwa się zaraz myśl, czy przez oczyszczanie chemiczne lub destylację frakcyjną nie udałoby się otrzymać olejów napędowych o dobrej jakości. Pomijając wysokie koszty oczyszczania chemicznego, olej obojętny otrzymany drogą destylacji lub ekstrakcji posiada następujące wady:

1. Otrzymuje się stosunkowo małą wydajność olejów w przeliczeniu na smołę, jako produkt wyjściowy. Wprawdzie wydajność olejów waha się w granicach 9—28% jednak część tylko, wrząca powyżej 260° może być brana pod uwagę, jako materiał napędowy dla motorów Diesla.

2. Oleje obojętne posiadają znaczne ilości związków nienasyconych, nietrwałych, łatwo polimeryzujących się. Przy dłuższym magazynowaniu, przez działanie utleniające powietrza, następuje zmiana barwy oleju i wytrącanie się związków żywicznych. S. P. Burke i S. Caplan[3]) badając przyczynę powstawania tych żywic i szybkiego ciemnienia oleju stwierdzili, że np. obecność dwumetylokatecholu w olejach, powoduje szybkie ich ciemnienie, jak również i wpływ niekorzystny pozostałości dwu i trójoksyfenoli trudnych do usunięcia z oleju, a bliżej nieznanych. Oleje neutralne otrzymane drogą chemicznej ekstrakcji 10% wodorotlenkiem sodowym i kwasem siarkowym o c. wł. 1,84, w Chemicznym Instytucie Badawczym analizowano, oznaczając w nich procentową zawartość związków nienasyconych oraz węglowodorów aromatycznych i parafinowych z naftenami. Oznaczenie wykonywano według metody Kattwinkla. Olej wrzący w granicach 200—270° zawierał 5,3% węglowodorów nienasyconych 65,7% aromatycznych i 29% parafin łącznie z naftenami.

Własności fizyczne tego oleju były następujące:

Ciężar właściwy przy 20°=0,932,
Wiskoza w stopniach Englera=1,23,
Temperatura zapłonu=89,0,
Ciepło spalania w Kal/kg.=10,213
Średnia temperatura wrzenia=230,9°.

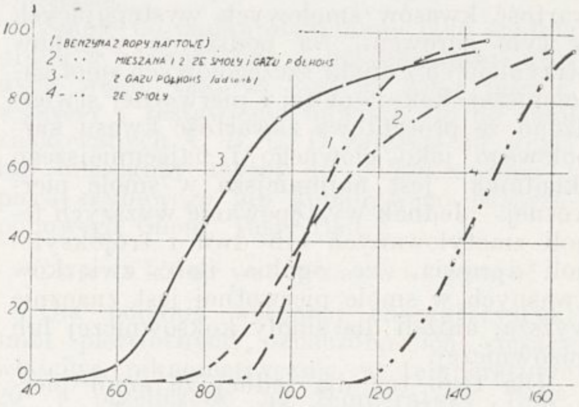
Produkt taki jednak po dłuższym czasie w zetknięciu z powietrzem zmienia swą barwę z jasno-żółtej na ciemno-pomarańczową.

3. Według ostatnich prac miernikiem przydatności oleju do napędu motorów Diesla jest jego liczba cetenowa. W badaniach nad oznaczeniem liczby cetenowej olejów i porównywaniu ich dobroci ustalono, że niekorzystnym składnikiem środków napędowych dla szybkoobrotowych motorów Diesla są związki aromatyczne. W olejach smołowych występują one w poważnych ilościach sięgających 60—70%, jak w przypadku oleju otrzymanego w Chem. Inst. Bad. To też oznaczenie wykonane na motorze C. F. R. metodą CCR (*Compression Critical Ratio*) dla wyżej omawianego oleju dało w rezultacie liczbę cetenową = 32, gdy handlowy olej gazowy pochodzenia naftowego posiada liczbę cetenową powyżej 40.

Wyliczenie tych wielu wad nie kwestionuje jednak używania olejów smołowych w mieszaninie z olejami pochodzenia ropnego, a szczególnie z olejami syntetycznymi o wysokiej liczbie cetenowej. Dodatek stosunkowo niewielkiej ilości tych ostatnich znacznie poprawia jakość olejów otrzymywanych ze smoły pierwotnej i nadaje im własności w zupełności wystarczające do napędu nowoczesnych silników typu Diesla.

Benzyna wydzielona ze smoły i gazu po adsorpcji na węglu aktywnym[4]).

Lekkie frakcje smoły pierwotnej wrzące w granicach do 170° po rafinacji, to jest usunięciu zawartych w niej około 10% fenoli, 2% zasad pirydynowych i związków organicznych siarki, mogą być z powodzeniem używane do napędu motorów syste-



Rycina 1.

mu Otto. Jednak za wysoki początek wrzenia oznaczony na 100—112° dla różnych benzyn smołowych wymaga zmieszania jej z benzyną zaadsorbowaną na węglu aktywnym z gazu w procesie półkoksowania. Taka mieszanka własnościami swymi nie ustępuje dobrej benzynie z ropy naftowej. Przedstawione poniżej krzywe destylacji Englera (rycina 1) dają obraz porównawczy dla benzyny wydzielonej ze smoły, gazu, mieszaniny tych benzyn w stosunku 1 : 2 oraz benzyny z ropy naftowej.

---

[3]) Burke S. P. i Caplan S. Ind. Eng. Chem., **19**, 34 (1927)

[4]) Na podstawie referatu wygłoszonego na X Zjeździe Naftowym; B. Więcławek. *Badania nad otrzymywaniem materiałów pędnych ze smoły niskotemperaturowej.* Przemysł chem. **22**. 207 (1938).

Benzyna wydzielona z produktów destylacji węgla daje się mieszać w każdym stosunku z benzyną z ropy naftowej, z benzolem i bezwodnym alkoholem. Nawet pewna zawartość wody w spirytusie pozwala również na produkcję mieszanek spirytusowo-benzynowych. Przeprowadzono kilka prób zmieszania spirytusu 95% i surówki gorzelniczej i okazało się, że dla spirytusu 95% maksymalna zawartość benzyny wydzielona ze smoły tak zwanej *blanding* w stosunku 1 : 2 w temperaturze 0° wynosi 50%, w temperaturze — 17° — 35%.

Poza tą dodatnią własnością benzyny wydzielonej ze smoły należy jeszcze podkreślić jej dobre własności przeciwstukowe. Ilość węglowodorów aromatycznych oznaczona metodą Riesenfelda i Bantego wynosi dla benzyny ze smoły 60% (parafinowych 25%, nienasyconych 5,8%, naftenowych 9%). Węglowodory aromatyczne posiadają dobre własności przeciwstukowe i w rezultacie pomiar dokonany na motorze CFR dla benzyny wydzielonej ze smoły dał liczbę oktanową 80.

Tak wysoka liczba oktanowa maleje jednak przy dłuższym magazynowaniu benzyn wobec znacznej zdolności polimeryzacyjnej i wydzielania się osadów żywicznych w mieszance zawierającej jeszcze znaczne ilości węglowodorów nienasyconych.

Pozostałości po destylacji benzyn oraz olej karbolowy są źródłem otrzymywania solvent nafty.

Produkt ten, jako doskonały rozpuszczalnik służyć może do wielu celów, a więc rozpuszczania i krystalizacji związków organicznych, jako środek napędowy itp. Solvent nafta otrzymana ze smoły pierwotnej w Chemicznym Instytucie Badawczym miała:

Granice wrzenia 170—200°
Węglowodorów aromatycznych 55%
Parafinowanych łącznie z naftonowymi 42%,
Nienasyconych 3%,
Ciężar właściwy przy 20° = 0,849.
Wiskoza w stopniach Englera = 1,06,
Temperatura zapłonu = 56,0°.
Ciepło spalania Kal/kg = 10502.
Stosunek C: H = 1,4.

Analiza szczegółowa.

Dla oznaczenia dokładnego składu procentowego ważniejszych produktów, wydzielonych ze smoły pierwotnej, wykonano szczegółową analizę według przepisów Fabryki Chemicznej Związku Koksowni. W tym miejscu czuję się w miłym obowiązku złożenia serdecznego podziękowania Kierownictwu Fabryki W. H. za dostarczone mi materiały.

Za zgodą Kierownictwa Fabryki Chemicznej Zw. Koksowni w Wielkich Hajdukach załączam tablicę porównawczą z wynikami analiz smół: generatorowej, wytlewnej, gazowniczej i koksowniczej dodając wynik analiz jednej ze smół pierwotnych otrzymanej z pieców bezprzeponowych Chemicznego Instytutu Badawczego.

TABLICA 5

Porównanie wyników analiz smół generatorowej, wytlewnej, gazowniczej i smoły pierwotnej z pieców doświadczalnych Chem. Instytutu Badawczego

	% smoły				
	koksownicza	gazownicza	generatorowa	wytlewna	pierwotna Ch.I.B.
Benzol ocz. do 105°	0,163	0,589	—	—	ślady
Toluol „ „ 115°	0,025	0,059	—	—	—
Solvent nafta I „ „ 165°	0,328	0,041	0,284	0,340	0,434
Solvent-nafta II „ „ 180°	0,208	0,757	0,240	0,174	0,452
Olej neutr. „ 200°	0,387	1,843	0,472	0,822	0,741
Olej „ 220°	—	—	1,934	2,466	1,205
„ „ 279°	—	—	8,240	5,600	3,585
„ „ 300°	—	—	3,886	7,158	2,397
„ reszta	—	—	10,422	11,744	11,468
Olej smołowy . .	25,757	33,140	25,474	27,304	19,398
Żyw. kumaronowa	0,182	0,185	—	—	—
Fenol	0,648	1,084	0,708	0,638	0,436
Krezole	0,882	2,532	2,278	2,462	1,485
Zasady piryd. 165°	0,193	0,305	0,096	0,152	0,160
„ „ 200°	—	—	0,022	0,030	—
Naftalen	6,518	1,120	—	—	—
Antracen	1,552	0,528	—	—	0,080
Pak	59,775	51,859	63,994	63,342	52,799
Woda	2,910	3,451	6,934	4,546	4,822
Straty	0,472	0,557	0,530	0,526	0,540

Zestawienia wyników.

Oznaczono zawartość ważniejszych produktów w smole niskotemperaturowej, otrzymanej z pieców doświadczalnych Chemicznego Instytutu Badawczego.

Okazało się, że smoła ta charakterem swym nie odbiega od przeciętnej smoły wytlewnej, istniejącej na rynku polskim, a przerabianej w fabrykach chemicznych. Posiada ona zaledwie ślady benzenu, toluenu oraz antracenu. Naftalen, jako produkt destylacji wysokotemperaturowej w smole badanej nie występuje. Ogólna ilość fenoli w olejach ze smoły waha się w granicach 11 — 18%.

W wyniku dalszych badań stwierdzono, że benzyna wydzielona ze smoły oraz benzyna z gazu destylacyjnego, zaadsorbowana na węglu aktywnym, przedstawia dobry materiał pędny dla motorów spalinowych. Natomiast olej neutralny, ze względu na duże ilości węglowodorów aromatycznych ustępuje znacznie odpowiednim olejom z ropy naftowej w zastosowaniu do napędu motorów Diesla.

SUMMARY.

The contents of more important products in the low—temperature tar obtained from the experimental oven at

the Chemical Research Institute in Warsaw have been determined. This tar does not differ from the ordinary low-temperature tar utilized in Polish chemical plants. It contains traces of benzene, toluene and anthracene only. Naphtalene does not appear at all in the tar tested. In general the amount of tar acids in tar oils does not exceed 11—18% per cent.

Further, it has been stated that the motor spirit obtained either from the tar or from gas (by means of active carbon) is good fuel for motors. On the other hand the neutral oil is less suitable for Diesel motors because of the high content of aromatic hydrocarbons.

Z badań nad elektrolityczną rafinacją aluminium

Recherches sur l'affinage électrolytique de l'aluminium

J. Z. ZALESKI i A. KOTOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Nieorganiczny.

Komunikat 107

Nadeszło 20 października 1938

Wstęp

1. Krótki rys historyczny

Zagadnienie otrzymywania na skalę techniczną metali o wysokim stopniu czystości, a mianowicie o zawartości co najmniej powyżej 99,9%, zostało dla wielu z nich rozwiązane stosunkowo dawno. I tak więc produkuje się np.:

Miedź	o zawartości	99,990%	Cu
Cynk	„ „	99,993%	Zn
Cynę	„ „	99,988%	Sn
Żelazo	„ „	99,983%	Fe

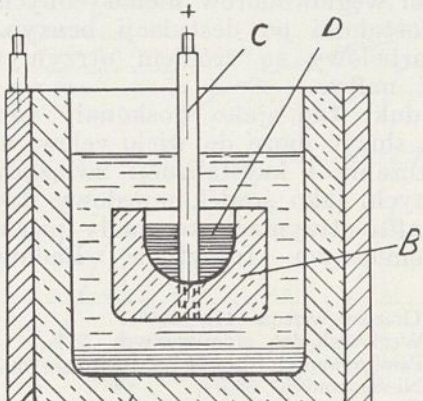
Dla większości metali wysoki stopień czystości uzyskuje się na drodze elektrolizy, względnie elektrolitycznej rafinacji w roztworach wodnych.

Jednym z nielicznych wyjątków w tej dziedzinie była przez długie lata sprawa uzyskiwania aluminium o zawartości powyżej 99,9%.

Aluminium hutnicze, otrzymywane z Al_2O_3 według metody Hall-Heroulta, zawierało przeciętnie 99,5%, a w ostatnich latach cyfra ta zwiększyła się do 99,7% Al. W przypadku stosowania odpowiednio czystych materiałów wyjściowych, czystość produkowanego aluminium wzrasta do około 99,85% i na drodze bezpośredniego uzyskiwania tego metalu trudno jest osiągnąć lepsze rezultaty.

Rafinacja aluminium w roztworach wodnych, ze względu na jego charakter nie daje wyników; na katodzie zamiast metalu uzyskuje się jego wodorotlenek. Dlatego też już w pierwszych pracach, usiłujących zrealizować zagadnienie elektrolitycznej rafinacji aluminium, stosowano jako elektrolit stopiony kryolit, a zatem to samo środowisko, co w metodzie Hall-Heroulta, do produkcji aluminium. Pierwsze próby na tym polu należą do Williama Hoopesa, współpracownika Halla. Opatentował on[1]) jeszcze w roku 1900 urządzenie do elektrolitycznej rafinacji aluminium, które w głównych zarysach przedstawione jest na rycinie 1.

Urządzenie to składało się z tygla węglowego A, stanowiącego katodę i zawieszonego w nim również tygla węglowego B, stanowiącego anodę. Pręt C, doprowadzający prąd do B wykonany był również z węgla. Aluminium surowe przeznaczone do rafinacji



Rycina 1

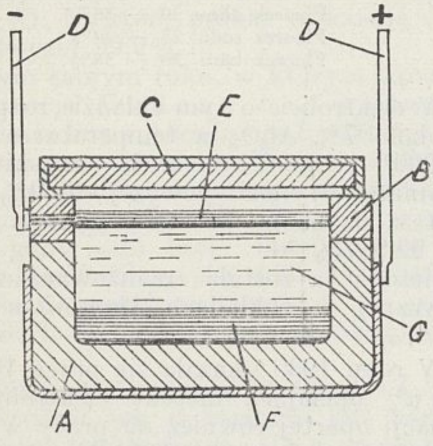
Elektrolizer do rafinacji aluminium według pomysłu Williama Hoopesa: A—tygiel węglowy, stanowiący katodę, B—tygiel węglowy, stanowiący anodę, C—pręt węglowy, doprowadzający prąd elektryczny do anody; D—aluminium poddawane rafinacji.

umieszczano w tyglu B. Pod wpływem prądu stałego następowało rozpuszczanie się Al na anodzie i wydzielanie na katodzie, tj. na ścianach tygla A, skąd spływało ono i zbierało się na jego dnie. Realizacja tego pomysłu na większą skalę natrafiła na zasadnicze

[1]) Pat amer. 673364.

trudności, a mianowicie: w uzyskaniu odpowiednich gęstości prądu na elektrodach.

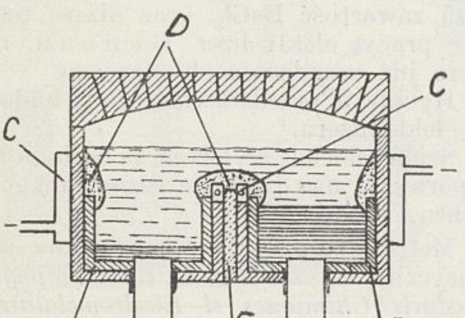
W roku 1905 opatentował B e t t s[2]) urządzenie do elektrolitycznej rafinacji aluminium, w którym główną zasadą była praca



Rycina 2
Elektrolizer do rafinacji aluminium wg pomysłu B e t t s a: *A*—wyłożenie węglowe stanowiące anodę, *B*—pierścień wykonany z materiału nie przewodzącego prąd elektryczny, *C*—pokrywa, zabezpieczająca przed nadmiernymi stratami cieplnymi przez promieniowanie, *D*—doprowadzenie prądu, *E*—aluminium rafinowane, stanowiące katodę, *F*—aluminium nieczyste, poddawane rafinacji, *G*—elektrolit.

w trzech stopionych warstwach poziomych, nie mieszających się z sobą na skutek dostatecznie dużej różnicy w ich ciężarach właściwych.

Urządzenie to (rycina 2) składało się z wyłożenia węglowego *A*, pierścienia *B*, wykonanego z materiału nieprzewodzącego prądu



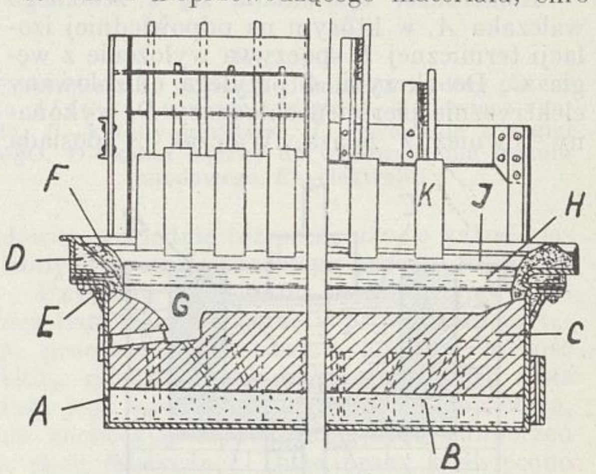
Rycina 3
Elektrolizer do rafinacji aluminium pomysłu T u k k e r a: *A*—wyłożenie węglowe, stanowiące katodę, *B*—wyłożenie węglowe, stanowiące anodę, *C*—chłodzenie wodne, *D*—skrzepły elektrolit, *E*—ścianka z materiału nie przewodzącego prądu elektrycznego.

elektryczn^go i pokrywy *C*. Prąd elektryczny doprowadzony był za pomocą szyn *D* do wyłożenia węglowego *A*, stanowiącego anodę, i do pływającej warstwy aluminium rafinowanego *E*, stanowiącego katodę. Stop aluminiowy *F*, przeznaczony do rafinacji spoczywał na dnie wyłożenia węglowego. Warstwa elektrolitu musiała być odpowiednio wysoka, by aluminium katodowe nie zetknęło się w jakimś miejscu z wyłożeniem węglowym stanowiącym anodę.

Realizacji tego pomysłu stanął na przeszkodzie brak odpowiedniego materiału do wytworzenia pierścienia *B*, odpornego na działanie stopionego kryolitu, oraz właściwe rozwiązanie w doprowadzeniu prądu do katodowego metalu.

Z kolei należałoby jeszcze wspomnieć o pomyśle T u c k e r a[3]), który chciał otrzymywać rafinowane aluminium przy pomocy urządzenia przedstawionego na rycinie 3.

Jak widać z powyższego, T u c k e r odstąpił od zasady pracy w trzech warstwach poziomych, wprowadzonej przez B e t t s a, posiłkując się rozdzieleniem przestrzeni anodowej od katodowej przy pomocy pionowej ścianki z nieprzewodzącego materiału, chro-



Rycina 4
Elektrolizer do rafinacji aluminium pomysłu H o o p e s a, F r a r y i E d w a r d s a: *A*—zbiornik żelazny, *B*—izolacja termiczna, *C*—wyłożenie węglowe, stanowiące anodę, *D*—górny pierścień chłodzący, *E*—dolny pierścień chłodzący, *F*—ochronna warstwa skrzepniętego elektrolitu, *G*—stop anodowy przeznaczony do rafinacji, *H*—elektrolit, *I*—aluminium rafinowane, *K*—katody grafitowe.

nionej warstwą skrzepniętego elektrolitu przed niszczącym działaniem tegoż w stanie stopionym. W ten sam sposób były chronione ściany boczne elektrolizera. Dla uzyskania trwałej warstwy ochronnej ze skrzepniętego elektrolitu wprowadził T u c k e r chłodzenie wodne *C*. Jednakże i ten pomysł nie mógł zostać zrealizowany, gdyż trudności wynikające z nadmiernego zagęszczenia prądu u góry ścianki działowej w miejscu intensywnie chłodzonym nie zostały zadowalająco pokonane.

[2]) Pat. amer. 795886 (1905); pat. niem. 186182; pat. franc. 364521 (1906).

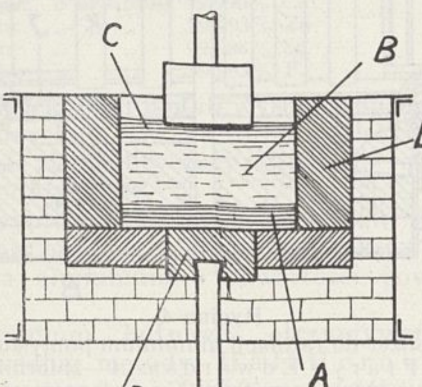
[3]) Pat. amer. 1384499 (1920).

Właściwa zasługa realizacji tego trudnego problemu przypada ostatecznie Hoopesowi, który już w roku 1922 miał przygotowane plany do wykonania swych zamierzeń. Niestety, stanęła temu na przeszkodzie śmierć wynalazcy. Ostatecznej realizacji doczekała się ta sprawa w roku 1925, dokonana przez Edwardsa i Frary, współpracowników zmarłego Hoopesa. Większość zgłoszonych patentów opiewała na nazwiska trzech wynalazców.[4])

Elektrolizer opracowany według Hoopesa, Edwardsa i Frary przedstawiony jest na rycinie 4.

Jak widać z powyższej ryciny, elektrolizer Hoopesa łączy w sobie zasadę pracy w trzech stopionych warstwach poziomych, zaproponowanej po raz pierwszy przez Bettsa, z pomysłem wytworzenia ochronnej powłoki ze skrzepniętego elektrolitu przez chłodzenie ścian bocznych, wprowadzonej dla tego zagadnienia po raz pierwszy przez Tukkera.

Elektrolizer ten składa się z żelaznego walczaka *A*, w którym na odpowiedniej izolacji termicznej *B* spoczywa wyłożenie z węgla *C*. Do skrzyni *A* przylega odizolowany elektrycznie pierścień chłodzący *D*, wykonany również z żelaza. Walczak *A* posiada



Rycina 5
Elektrolizer do rafinacji aluminium wg pomysłu Gadeau: *A* — stop anodowy, *B* — elektrolit, *C*—aluminium rafinowane, *D* — dno węglowe stanowiące anodę, *E* — wyłożenie z cegieł MgO.

w swej górnej części pierścień chłodzący *E*. W czasie pracy na metalowych bocznych ścianach elektrolizera wytwarza się pod wpływem chłodzenia skrzepnięta warstwa elektrolitu, a to celem odizolowania ich od anody i katody. Skrzepnięty elektrolit chroni równocześnie ściany od niszczącego działania stopionych związków fluorowych.

Według Hoopesa wysokość warstwy elektrolitu winna wynosić od 2,5″ do 4″, skutkiem czego napięcie pracy, w zależności od wielkości elektrolizera i grubości warstwy elektrolitu, waha się w granicach od około 5—10 volt. Elektrolit Hoopesa składa się w zasadzie z następujących składników:

Fluorek glinu	30 — 38%
Fluorek sodu	25 — 30%
Fluorek baru	30 — 38%

W elektrolicie o tym składzie rozpuszcza się około 7% Al_2O_3 w temperaturze pracy, tj. 900° — 1000°. Czystość uzyskiwanego aluminium wynosi powyżej 99,9%. Najczystsza uzyskana próbka wykazała zawartość 99,987% Al.

Metoda ta została zrealizowana w skali fabrycznej w zakładach *Aluminium Co. of America*.

W roku 1935 ukazała się praca R. Gadeau[5]) opisująca metodę elektrolitycznej rafinacji opartej również na pracy w trzech warstwach poziomych. Elektrolit stosowany przez Gadeau składa się z następujących składników[6]):

Chlorek baru	— 60%	
Fluorek glinu	— 23%	40% (AlF_3 . 1,5 NaF).
Fluorek sodu	— 17%	

Elektrolit ten ma posiadać temperaturę topnienia około 750°, co zezwala na pracę w ok. 800°. Niewątpliwą wadą tego elektrolitu jest jego lotność, a zatem ciągła zmiana składu, spowodowana tworzeniem się po jego stopieniu sublimującego $AlCl_3$.

Według Gadeau czystość uzyskiwanego metalu wynosi powyżej 99,99%, a niektóre próbki wykazują 99,9986% Al. Ze względu na skład elektrolitu, a mianowicie dużą zawartość $BaCl_2$, oraz niższą temperaturę pracy, elektrolizer Gadeau nie zawiera już urządzenia chłodzącego.

Rycina 5 przedstawia zasady budowy tego elektrolizera.

Ściany boczne wyłożone są cegłami z MgO, odpornymi na działanie stosowanego elektrolitu.

Metoda ta została zrealizowana w skali fabrycznej w zakładach *La Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques d'Alais, Froges et Camargue*.

Również w roku 1935 ogłasza wyniki prac nad elektrolityczną rafinacją aluminium E. I. Chazanow[7]), podając następujący skład stosowanego elektrolitu:

Chlorek baru	34%
Fluorek glinu	60%
Fluorek sodu	3%
Chlorek sodu	2%
Tlenek glinu	0—2%

[4]) Pat. amer. od 1534315 do 1534321 oraz 1535458. (1925)

[5]) Chimie & industrie. **34,** 1025, (1935).

[6]) Pat. niem. 600555.

[7]) Legkije Mietałły, 1935, 45.

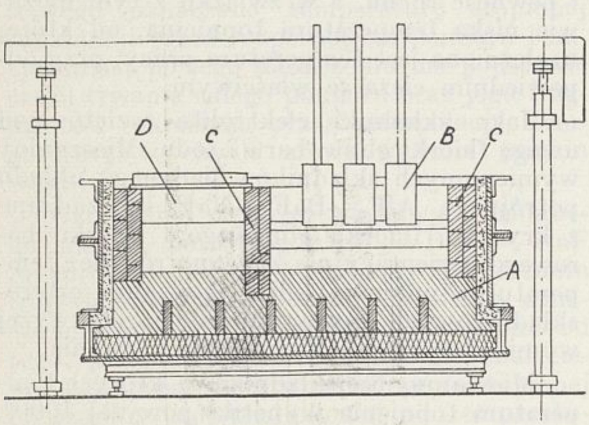
Rycina 6 przedstawia elektrolizer na 5500 A, stosowany przez Chazanowa. Wyłożenie ścian bocznych stanowią, podobnie, jak w metodzie Gadeau, cegły z MgO. Według metody Chazanowa uzyskuje się metal o zawartości średnio 99,85% Al. Niektóre próbki wykazują czystość powyżej 99,9%.

W tym samym roku, w którym ukazały się publikacje Gadeau i Chazanowa, zgłosiła firma *Aluminium Industrie A. G. Neuhausen* metodę[8]) elektrolitycznej rafinacji aluminium, opartej na pracy z elektrolitem, składającym się wyłącznie z fluorków, a mianowicie: glinu, sodu, baru i magnezu lub wapnia. Elektrolit firmy *A I A G* ma posiadać tak niską temperaturę topnienia, że praca w granicach 740—760° jest podobno możliwa.

Rycina 7 przedstawia elektrolizer *A I A G*. Elektrolizer ten w zasadzie jest bardzo podobny do elektrolizera Chazanowa, z tym jednak, że kanał boczny, służący do nalewania metalu przeznaczonego do rafinacji, ma znacznie mniejszy przekrój, co ze względów energetycznych, jest niewątpliwie zaletą tego urządzenia[9]).

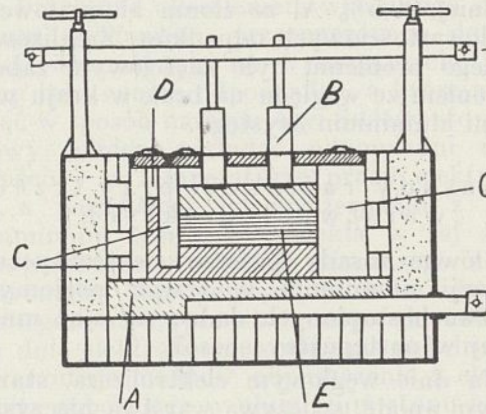
Według A. von Zeerledera[10]) instalacja *A I A G* pozwala uzyskiwać aluminium zawierające jedynie następujące zanieczyszczenia: 0,0002% Fe, 0,0008% Si, 0,0003% Cu, a zatem metal o zawartości prawie 99,999% Al.

Należałoby jeszcze wspomnieć o możliwościach elektrolitycznej rafinacji aluminium,



Rycina 6
Elektrolizer do rafinacji aluminium według pomysłu Chazanowa: *A* — wyłożenie węglowe stanowiące anodę, *B*—katody grafitowe, *C*—wyłożenie z cegieł MgO, *D*—kanał boczny do wprowadzania materiału przeznaczonego do rafinacji.

prowadzonej w temperaturach około 150°—300°, a zatem poniżej temperatury topnienia aluminium. Możliwości takie stwarza elektrolit, składający się z mieszaniny chlorku glinowego z chlorkami metali alkalicznych, a szczególnie sodu i potasu. Cała trudność przeprowadzenia z dobrym skutkiem tego rodzaju rafinacji leży w postaci uzyskiwanego metalu katodowego. Na ogół otrzymywane tą drogą aluminium nie stanowi masywu zwartego, lecz wydziela się w postaci odrostów, czyli tzw. dendrytów, zakłócających normalny bieg rafinacji. Nieco lepsze wyniki daje się uzyskać przez stosowanie elektrolitu, zawierającego niewielkie ilości chlorku



Rycina 7
Elektrolizer do rafinacji aluminium według patentu *AIAG*: *A*—wyłożenie węglowe, stanowiące anodę, *B*—katody grafitowe, *C*—wyłożenie z cegieł MgO, *D*—kanał boczny do wprowadzania metalu anodowego, *E*—elektrolit.

ołowiu, względnie też przez użycie katod gładzonych w czasie przebiegu procesu rafinacji.

Uzyskane dotychczas rezultaty, jak również trudności związane z prowadzeniem tego procesu, a mianowicie znaczna lotność $AlCl_3$, głównego składnika elektrolitu, oraz duża jego wrażliwość na wilgoć z powietrza, nie zachęcają do realizacji tych zamierzeń w skali fabrycznej. Dużo pracy poświęcono w ostatnich latach temu zagadnieniu[11]), a między innymi również i w Chemicznym Instytucie Badawczym[12]).

Prace nad elektrolityczną rafinacją aluminium w trzech warstwach stopionych rozpoczęte zostały na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie w roku 1933. W tym czasie z prac, przedstawiających pewne realne możliwości, znana była jedynie metoda Hoopesa, o której można było uzyskać dane prawie wyłącznie na

[8]) Pat. szwajc. 188371. (1937)
[9]) Pat. szwajc. 190775 (1937).
[10]) Aluminium **20**, 365. (1938)
[11]) Z. Elektrochem. **37**, 83 (1931) oraz **39**, 62 (1933)— Wiad. Inst. Metalurgii i Metaloznawstwa P. W. **2**, 31 (1935) oraz **5**, 58, (1938)—Żurnał Chem. Prom. 1930.— Legkije Mietałły 1932, 1933.—Met. u. Erz. **4**, (1934).— Pat. pol. 9746 (1928) oraz 11885 (1930).— Pat. niem. 477500 (1926), 484196 (1929), 581310 (1933) oraz 582586 (1933).— Pat szwajc. 154243 (1932).
[12]) Przemysł chem. **18**, 608, (1934) oraz **20**, 214, (1936)—. Pat. pol. 25380 (1937), 25382 (1937) oraz 26528 (1938).

podstawie druków patentowych. Nie od rzeczy będzie może w tym miejscu nadmienić, że prace Ch. I. B. nie miały w zasadzie na celu opracowania metody uzyskiwania bardzo czystego aluminium, i jakkolwiek cel ten został również osiągnięty, to był to raczej wynik uboczny. Głównym celem, względdnie głównym założeniem usiłowań, było opracowanie metody zezwalającej na uzyskiwanie wartościowego, technicznie czystego aluminium, a zatem zawierającego co najmniej 99,5% Al ze złomu aluminiowego i małowartościowych odpadków. Zrealizowanie tego problemu było częściowym zabezpieczeniem ze względu na brak w kraju wytwórni aluminium czystego.

2. Zasady rafinacji przy trzech warstwach ciekłych

Główne zasady procesu elektrolitycznej rafinacji aluminium w trzech poziomych warstwach stopionych dadzą się ująć mniej więcej w następujący sposób:

Na dnie węglowym elektrolizera, stanowiącym anodę, spoczywa warstwa nieczystego aluminium, przeznaczonego do rafinacji, czyli tzw. stopu anodowego. Z kolei na niej znajduje się warstwa stopionych soli i wreszcie na wierzchu warstwa rafinowanego aluminium, w którym jest zanurzone katodowe doprowadzenie prądu w postaci elektrod wykonanych z możliwie czystego materiału grafitowego. Obie warstwy metaliczne są nawzajem w sobie rozpuszczalne w stosunkach dowolnych, zaś rozdzielająca je warstwa stopionych soli posiada zdolność rozpuszczania każdej z nich w stopniu bardzo ograniczonym.

O wyborze wysokości warstwy elektrolitu decydują następujące czynniki: dobry rozdział warstw metalicznych, stałość składu elektrolitu (ze względu na gromadzące się zanieczyszczenia) oraz warunki prądowe, dające odpowiednie temperatury pracy przy pożądanej gęstości prądowej, od której w znacznym stopniu zależy czystość rafinady. Drugim zasadniczym czynnikiem warunków prądowych, poza gęstością prądową, jest przewodnictwo właściwe elektrolitu.

W miarę postępu procesu rafinacji, zmniejsza się grubość warstwy stopu anodowego, zwiększa się natomiast wysokość warstwy metalu katodowego, tj. uzyskiwanego aluminium rafinowanego.

Odpuszczenie zubożałego w aluminium stopu anodowego można wykonywać albo dla każdej nalewanej porcji, albo też, co jest bardziej wskazane, prowadzić ruch z uzupełnianiem, przez co odpuszczanie anodowego stopu wyczerpanego wykonywa się rzadziej, ale za to dla większej ilości. Jednocześnie z nalewaniem uzupełniającej porcji świeżego stopu anodowego, odbywa się odbieranie od powiadającej objętościowo porcji metalu katodowego.

Objętość ciekłego elektrolitu winna być większa od objętości zajmowanej przez poddawany rafinacji stop anodowy tak, aby po całkowitym odpuszczeniu z elektrolizera wyczerpanej warstwy dolnej, aluminium katodowe nie miało możności zetknąć się z tą częścią ściany bocznej, na wysokości której znajdował się uprzednio stop anodowy. Nieprzestrzeganie tej zasady prowadzi z reguły do zanieczyszczenia warstwy metalu katodowego, występującego po odpuszczeniu stopu anodowego.

Prace przygotowawcze.

Prace w Ch. I. B. nad tym zagadnieniem były prawie od początku prowadzone w dwu kierunkach, a mianowicie: a) opracowania składu elektrolitu, składu stopu anodowego (tj. stopu zawierającego aluminium i przeznaczonego do rafinacji), metody uruchomienia elektrolizera i metody prowadzenia ruchu, oraz b) opracowania racjonalnej konstrukcji elektrolizera.

1. Określanie temperatur topnienia układu potrójnego: AlF_3—BaF_2—NaF

Zasadniczymi czynnikami, decydującymi o wyborze składu elektrolitu, są ekonomia i pewność ruchu, a w związku z tym możliwie niska temperatura topnienia, od której uzależniona jest temperatura pracy, przy odpowiednim ciężarze właściwym.

Jako składniki elektrolitu wzięto pod uwagę fluorki glinu, baru i sodu. Mieszaniny wymienionych składników badanego układu potrójnego AlF_3—BaF_2—NaF sporządzano z kryolitu, fluorku glinowego i fluorku barowego. Orientacyjnie zbadano również temperatury topnienia kilku mieszanin czteroskładnikowych, zawierających, oprócz wyżej wymienionych, również i fluorek wapnia.

Mieszaniny trójskładnikowe, których temperatura topnienia wynosiła powyżej 1000^0, nie były badane.

Pomiary temperatury topnienia były wykonywane przy pomocy metody oznaczania temperatury w równych odstępach czasu, w miarę schładzania stopionej substancji. W tyglu platynowym topiono badaną mieszaninę trójskładnikową, do której była zanurzona termopara Pt—Pt.Rh. Jak się okazało, platyna jest jedynym materiałem dostatecznie odpornym na niszczące działanie stopionych fluorków, w którym można było tego rodzaju pomiary wykonywać.

2. Określanie ciężarów właściwych układu potrójnego AlF_3—BaF_2—NaF w stanie stopionym.

Chcąc sobie zapewnić spokojny bieg procesu rafinacji, opartej na pracy w trzech stopionych warstwach poziomych, należało już z góry założyć dostateczne różnice w ciężarach właściwych między elektrolitem a warstwami sąsiadującymi. Z tych też względów brana pod uwagę dla pierwszego okresu pracy wartość około 0,4, jako różnica w ciężarach właściwych warstw sąsiadujących, miała być w przyszłości odpowiednio zmniejszona w miarę przypuszczalnego opanowania innych elementów spokojnego biegu rafinacji.

Przy przewidywanej temperaturze pracy ok. 900°, ciężar właściwy elektrolitu winien wynieść około 2,7, o ile się uwzględni, że w tej temperaturze ciężar właściwy czystego aluminium (o zawartości 99,75% Al) wynosi 2,316[13]).

Pomiary ciężarów właściwych stopionych mieszanin układu potrójnego AlF_3—BaF_2—NaF były wykonywane przy pomocy wagi Mohra i pływaka platynowego, zawieszonego na cienkim druciku platynowym. W czasie pomiaru waga Mohra znajdowała się na przesuwalnym (w kierunku pionowym) stoliku, na wysokości około 1,5 m nad tyglem, znajdującym się w piecu elektrycznym. Urządzenie to miało na celu ochronę wagi od promieniowania rozgrzanego pieca. Dla określenia temperatury pomiaru ciężaru właściwego oznaczano temperaturę stopionej substancji przed rozpoczęciem pomiaru i natychmiast po jego ukończeniu; na podstawie czasu trwania całego pomiaru oraz jego fragmentów określano przez interpolację temperaturę w chwili zrównoważenia ramion wagi.

Oznaczenia ciężarów właściwych badanego układu potrójnego AlF_3—BaF_2—NaF przeprowadzono dla tych samych mieszanin trójskładnikowych, dla których zostały oznaczone temperatury topnienia. Niezależnie od tego, przeprowadzono badania dla znalezienia zależności ciężaru właściwego stopionej mieszaniny trójskładnikowej od temperatury. Z dosyć dużą dokładnością można przyjąć, że zależność ta wyraża się dla badanego zakresu zmianą ciężaru właściwego, wynoszącą 0,001 na 1°C. Ze względu na to, że oznaczanie ciężarów właściwych badanego układu zostało wykonane w niejednakowych temperaturach, dla porównania ich z sobą przeliczono wszystkie uzyskane wyniki, w myśl wyżej podanej zależności, dla 1000°.

[13]) J. D. Edwards i T. A. Moorman. Chem & Met, Eng. **24** 61, (1921).

Zbadanie temperatur topnienia i ciężarów właściwych w stanie ciekłym dla układu potrójnego NaF—BaF_2—AlF_3—pozwoliło na zorientowanie się w całokształcie zagadnienia określania właściwego składu elektrolitu, w zależności od stawianych mu wymagań.

3. Określanie ciężarów właściwych świeżych stopów anodowych w stanie stopionym.

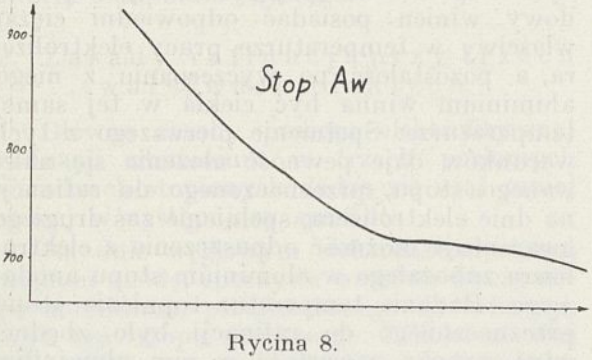
Prace nad określeniem właściwego składu stopu anodowego, przeznaczonego do rafinacji opierały się na wymaganiach, jakim stop taki winien odpowiadać, a które można ująć w sposób następujący: Świeży stop anodowy winien posiadać odpowiedni ciężar właściwy w temperaturze pracy elektrolizera, a pozostałość po wyczerpaniu z niego aluminium winna być ciekła w tej samej temperaturze. Spełnienie pierwszego z tych warunków daje pewność ułożenia się nalewanego stopu, przeznaczonego do rafinacji na dnie elektrolizera; spełnienie zaś drugiego gwarantuje możność odpuszczenia z elektrolizera zubożałego w aluminium stopu anodowego. Badanie temperatur topnienia stopu przeznaczonego do rafinacji było zbędne, gdyż wysoka zawartość w nim aluminium dawała gwarancję odpowiednio niskiej temperatury topnienia, wobec czego ograniczono się do zbadania temperatur topnienia jedynie anodowych stopów wyczerpanych.

Zwiększenie c. wł. świeżego stopu anodowego osiągano przez stapianie z miedzią złomu aluminiowego, przeznaczonego do rafinacji, zaś obniżenie temperatury topnienia wyczerpanego stopu anodowego uzyskiwano przez dodatek krzemu. Na obniżenie temperatury topnienia wyczerpanego stopu anodowego i na ciężar właściwy świeżego wpływały również niektóre składniki materiału przeznaczonego do rafinacji, a zatem ilości dodawanej miedzi i krzemu zależne były każdorazowo od składu złomu, czy też odpadków aluminiowych.

Pomiary ciężarów właściwych świeżych stopów anodowych były wykonywane przy pomocy pływaka, sporządzonego z węgla elektrodowego. Przeprowadzone doświadczenia wykazały całkowitą przydatność tego materiału do stawianych wymagań. Pływaki metalowe, ze względu na rozpuszczalność wszystkich znanych metali w wieloskładnikowych stopach aluminiowych, których ciężary właściwe miano oznaczyć, były zupełnie nieodpowiednie. Do pomiaru temperatury stosowano termoparę chromel-alumel. Dokładny opis sposobu wykonania tych pomiarów został podany w roku ubiegłym[14]) Dokładność wykonanych pomiarów wynosiła około 0,4%.

4. Określanie temperatur topnienia wyczerpanych stopów anodowych

Przewidując w ruchu fabrycznym możliwie daleko idące wykorzystywanie dodawanych składników świeżego stopu anodowego, a mianowicie miedzi i krzemu, liczyć się należało z wykorzystywaniem stopu wyczerpanego, a więc zawierającego całą miedź i krzem w pożądanym stosunku, jako dodatku do sporządzenia drugiego i następnych świeżych stopów anodowych. Dla uproszczenia określeń przyjęto nazywać stop anodowy świeży, uzyskany przez stopienie złomu aluminiowego z miedzią i krzemem, świeżym stopem A_s,



Rycina 8.

odpowiednio uzyskanym przez stopienie wyczerpanego stopu A_w ze złomem aluminiowym, świeżym stopem B_s itd. Oczywiście, że takie wielokrotne wykorzystywanie dodanej pierwotnie ilości miedzi i krzemu jest ograniczone i zależy w pierwszym rzędzie od jakości i ilości składników innych poza Al, zawartych w złomie aluminiowym, przeznaczonym do rafinacji.

Do oznaczania temperatur topnienia wyczerpanych stopów anodowych używano tygli grafitowo-szamotowych i termopary chromel-alumel.

Przeprowadzone pomiary temperatur topnienia anodowych stopów wyczerpanych, sporządzonych na podstawie danego składu złomu aluminiowego, przeznaczonego do rafinacji, wykazały dla stosowanej temperatury pracy elektrolizera możliwość pięciokrotnego przetapiania stopów wyczerpanych na świeże, o ile zawartość Al w stopach wyczerpanych nie będzie zbyt mała. W razie pozostawiania w stopie anodowym wyczerpanym większych ilości aluminium, wielokrotność przetapiania ulega zwiększeniu.

Rycina 8 przedstawia wykres temperatury krzepnięcia wyczerpanego stopu anodowego A_w, którego skład obliczony jest dla złomu przeznaczonego do rafinacji, używanego w opisywanej pracy.

[14]) *Oznaczenie ciężarów właściwych wieloskładnikowych stopów aluminiowych w stanie płynnym*. Przemysł chem. **21**, 142, (1937).

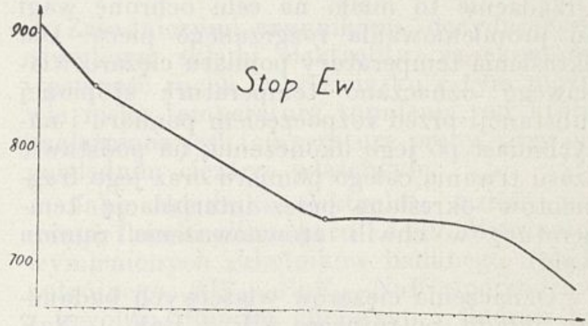
Rycina 9 przedstawia wykres temperatury krzepnięcia wyczerpanego stopu E_w, obliczonego dla tegoż samego złomu. Jak widać z powyższej ryciny, temperatura topnienia wyczerpanego stopu E_w jest dostatecznie niska, by odpuszczenie go z elektrolizera nie nastręczało specjalnych trudności.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można było określić właściwy skład świeżych stopów anodowych oraz stopień, do jakiego mogą być wyczerpywane ze względu na temperaturę topnienia, po zmniejszeniu się w nich zawartości aluminium.

5. Próbna rafinacja na elektrolizerze 400 A

Po określeniu właściwego składu elektrolitu oraz składu stopów anodowych, wykonano w Chemicznym Instytucie Badawczym szereg doświadczeń nad elektrolityczną rafinacją aluminium.

Ze względu na będący w owym czasie do dyspozycji stosunkowo mały agregat prądu stałego (którego moc maksymalna wynosiła 4,8 K. W., a mianowicie 400 Amp. przy 12 V), wykonywane doświadczenia mogły być prowadzone jedynie na elektrolizerze o dość ograniczonym przekroju poprzecznym, co z góry przekreślało możliwość pracy z uzupełnianiem stopu anodowego, a zatem również i możliwość pracy ciągłej. Rycina 10 przedstawia budowę jednego z ostatnich



Rycina 9
Krzywa krzepnięcia stopu E_w

elektrolizerów, jako modyfikacji uzyskanej po kilku konstrukcjach poprzedzających. Jak widać, elektrolizer ten był ogrzewany z zewnątrz przy pomocy palników gazowych. Ogrzewanie to miało na celu zmniejszenie strat cieplnych, spowodowanych przez promieniowanie, których zbyt mały agregat prądu stałego nie mógł w całości pokryć. Na tym elektrolizerze uzyskano niewielkie ilości aluminium rafinowanego.

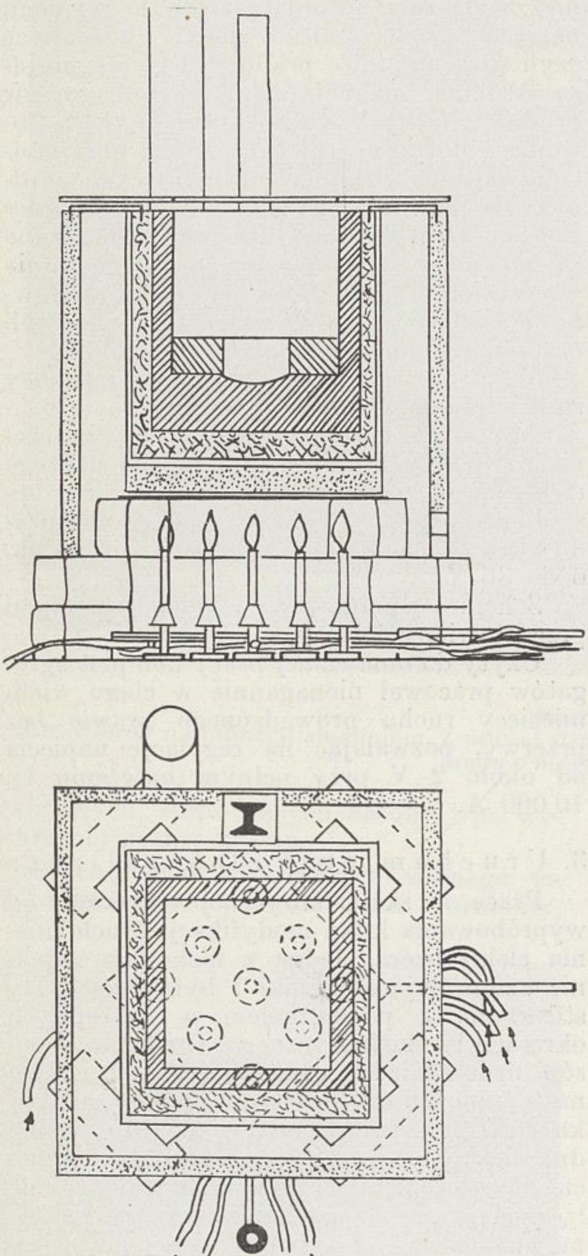
Prace w skali fabrycznej.

1. Konstrukcja elektrolizera na 9000 A.

Równolegle z pracami w Chemicznym Instytucie Badawczym prowadzone były pra-

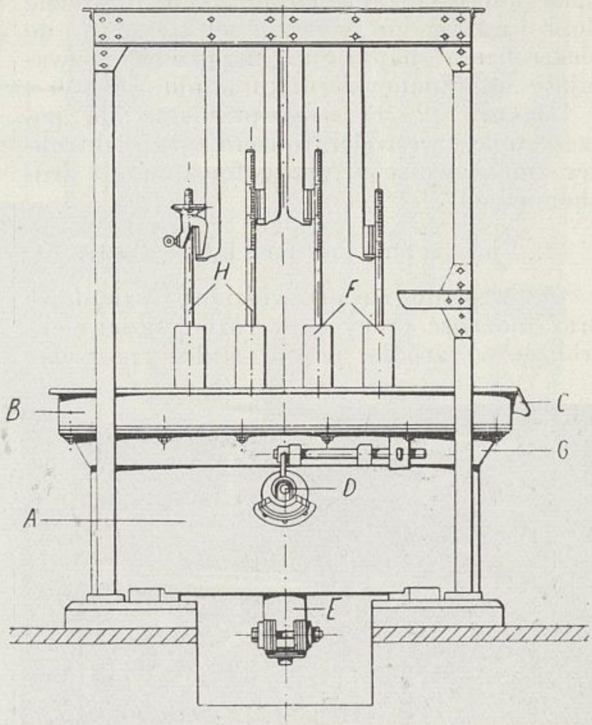
ce nad konstrukcją elektrolizera w skali fabrycznej, przeznaczonego do pracy przy natężeniu 9000 A.

Rycina 11 przedstawia elektrolizer na 9000 A do elektrolitycznej rafinacji aluminium. Elektrolizer składał się z czterech części zasadniczych: zbiornika dolnego, górnego

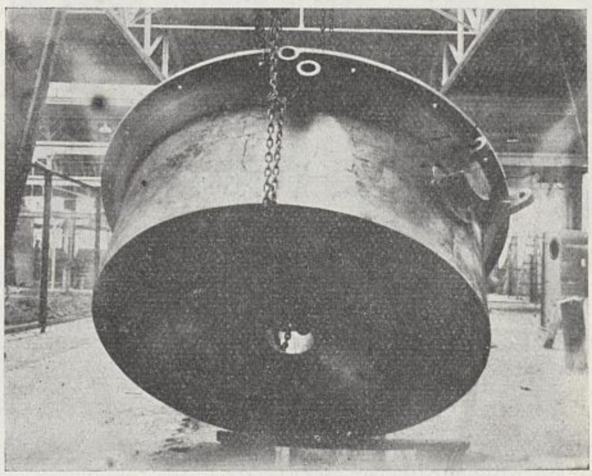


Rycina 10
Elektrolizer do rafinacji aluminium na około 400 A

płaszcza chłodzącego, anodowego wyłożenia węglowego i katodowych elektrod grafitowych. Zbiornik dolny z otworem w dnie dla doprowadzenia prądu do wyłożenia anodowego posiada w górnej krawędzi płaszcz chłodzący. Węglowe wyłożenie anodowe spoczywa na izolacji termicznej. Na bocznej ścianie elektrolizera znajduje się odpowiednio zamykany[15]) otwór dla odpuszczania wyczerpanego stopu anodowego. Górny płaszcz chło-



Rycina 11
Elektrolizer do rafinacji aluminium na 9000 A; *A*—zbiornik dolny, *B*—górny płaszcz chłodzący, *C*—wylew dla aluminium rafinowanego, *D*—otwór spustowy dla wyczerpanego stopu anodowego, *E*—anodowe doprowadzenie prądu, *F*—katody grafitowe, *G*—dolny płaszcz chłodzący, *H*—sworznie dla elektrod grafitowych.



Rycina 12
Zbiornik dolny elektrolizera do rafinacji aluminium. U góry widoczne są otwory dla wody do pierścienia chłodzącego.

dzący odizolowany elektrycznie od części dolnej jest połączony z doprowadzeniem wody chłodzącej. W górnej jego części znajduje

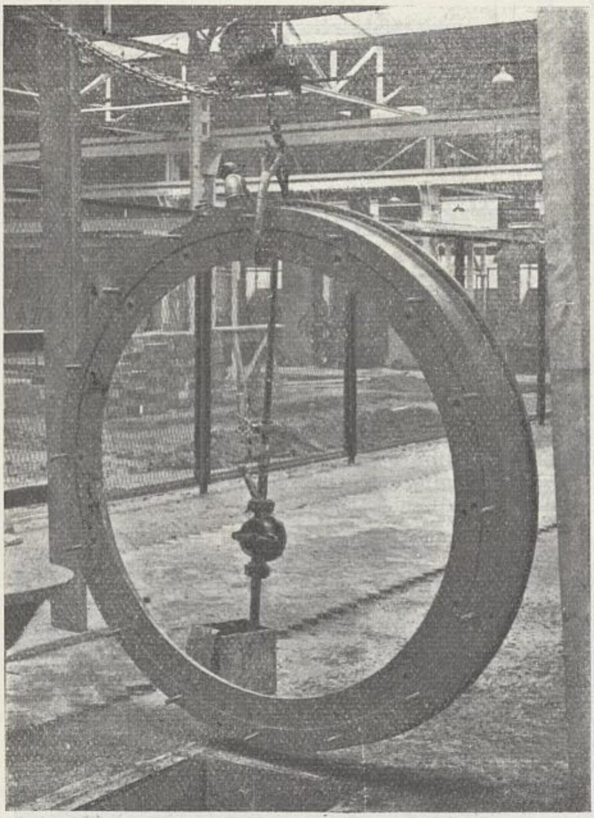
[15]) Zgłoszono do ochrony patentowej.

się przelew dla aluminium rafinowanego. Grafitowe elektrody stanowiące katodę umocowane są na sworzniach zawieszonych na szynach doprowadzających prąd. W obwodzie doprowadzającym energię elektryczną do elektrolizera znajduje się urządzenie pozwalające na zmianę kierunku prądu.

Ryciny 12, 13 i 14 przedstawiają poszczególne części elektrolizera oraz elektrolizer zmontowany w przygotowaniu do uruchomienia.

2. Instalacja elektryczna

Ze względu na przewidzianą rozbudowę oraz możność pracy przy różnej ilości elektrolizerów, źródło prądu stałego pozwalać



Rycina 13
Górny pierścień chłodzący elektrolizera do rafinacji aluminium. Zdjęcie wykonane w czasie próby szczelności.

winno na regulację napięcia od 6 V. do 36 V. przy natężeniu do 9000 A. Do przetwarzania prądu zmiennego na stały służyły dwa zespoły, z których każdy składał się z jednego silnika synchronicznego do pracy na napięcie 5000 V i dwu prądnic prądu stałego znajdujących się po jednej z każdej strony wału silnika. W obwodzie każdej prądnicy znajdował się automatyczny wyłącznik, który w zależności od wyregulowania wyłączał prąd po przekroczeniu pewnego nadmiaru. Zarazem wyłącznik ten działał i w wypadku, gdy prąd w danym obwodzie zmieniał kierunek, co ma miejsce wówczas, gdy napięcie danej prądnicy jest mniejsze od napięcia pozostałych współpracujących. Wszystkie cztery prądnice były połączone równolegle. W przewodzie głównym znajdował się również wyłącznik automatyczny. Do regulacji napięcia prądu stałego służyły wzbudnice czyli małe prądnice prądu stałego, regulujące strumień magnetyczny elektromagnesów prądnic głównych. Regulacja napięcia w obwodzie głównym polegała zatem na regulacji napięcia wzbudnic obsługujących prądnice. W obwodzie każdej prądnicy znajdował się amperomierz, którym posługiwano się głównie w celu równomiernego obciążania wszystkich prądnic. Poza tym i obwód główny posiadał swój amperomierz dla kontroli natężenia pobieranego przez elektrolizer.

Wygląd zewnętrzny agregatów i tablicy rozdzielczej przedstawiają ryciny 15 i 16.

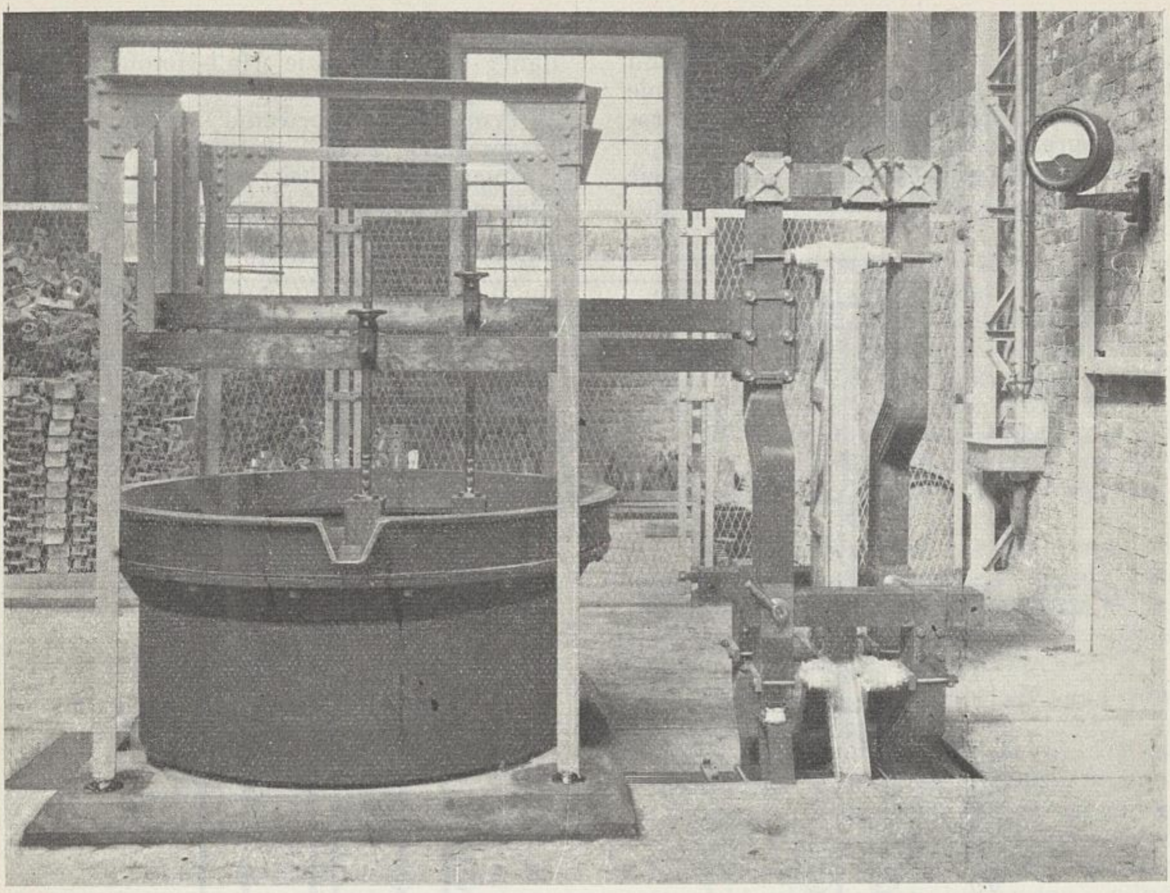
Aby mieć możność pracy i przy natężeniach większych aniżeli to było dla użytego elektrolizera przewidziane, zamówiony zespół agregatów był obliczony po stronie prądu stałego na 10 000 A przy napięciu ok. 6 do 36 V.

Schemat montażowy całej instalacji przedstawiony jest na rycinie 17.

Użyty do omawianej pracy komplet agregatów pracował nienagannie w ciągu wielu miesięcy ruchu prowadzonego prawie bez przerwy, pozwalając na regulację napięcia od około 2 V przy pełnym natężeniu tj. 10 000 A.

3. Uruchamianie elektrolizera

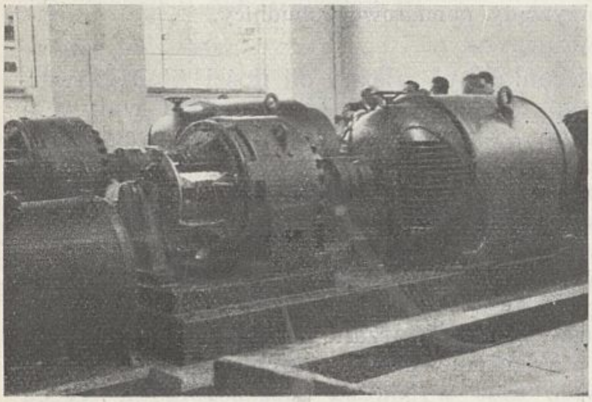
Prace w skali fabrycznej rozpoczęto od wypróbowania kilku modyfikacji uruchomienia elektrolizera. Jedna z nich dała zupełnie zadowalające wyniki i była wiele razy stosowana z powodzeniem w następnych okresach ruchu fabrycznego. Omawiany sposób uruchomienia elektrolizera polegał na następujących czynnościach: opuszczenie kilku elektrod zawieszonych w pobliżu środka dna elektrolizera aż do pośredniego zetknięcia z wyłożeniem węglowym, wylanie około $^1/_3$ porcji normalnego ładunku świeżego stopu anodowego i zasypanie całości przygotowaną uprzednio mieszaniną składników elektrolitu. Regulacja natężenia prądu i przepływu wody chłodzącej płaszcze wodne elektrolizera pozwalała na stopniowe rozgrzanie jego zawartości aż do stopienia. Po uzyskaniu dostatecznej ilości ciekłego elektrolitu, dolewano resztę stopu anodowego i przez odpowiednio skonstruowany lej stopione czyste aluminium jako górną warstwę. Uruchomienie elektrolizera było ukończone po ustawieniu na właściwym poziomie elektrod



Rycina 14
Elektrolizer do rafinacji aluminium. Z prawej strony widoczne jest urządzenie do zmiany kierunku prądu o natężeniu 10 000 A.

grafitowych, stanowiących katody i po wytworzeniu górnej krusty.

Uruchomienie elektrolizera wymaga na ogół większej mocy aniżeli ruch normalny,

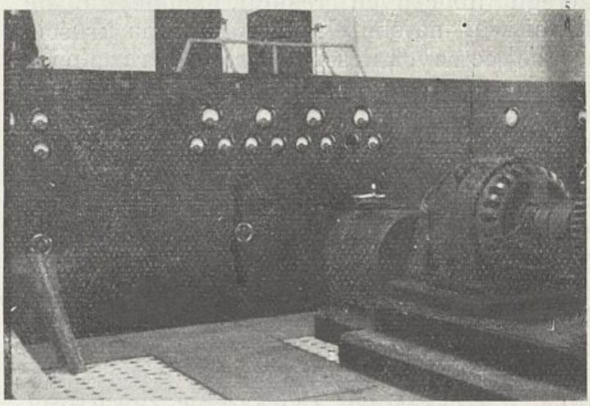


Rycina 15
Agregaty do przetwarzania prądu zmiennego 5 000 V na prąd stały 6—36 V.

dlatego też wskazanym jest posiadanie dodatkowego źródła prądu, najlepiej zmiennego o odpowiedniej regulacji napięcia.

4. Prowadzenie elektrolizera

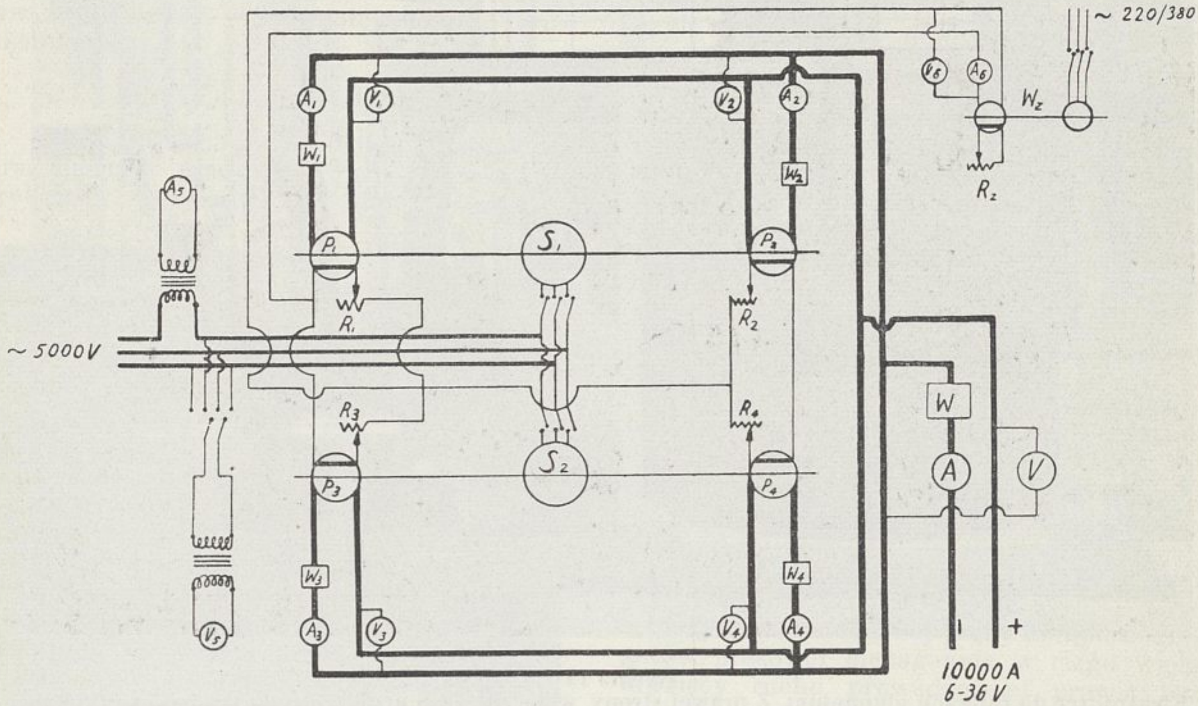
Przy normalnej pracy bez zakłóceń, prowadzenie ruchu elektrolizera ograniczało się do następujących czynności: codzienne uzupełnianie wyczerpującego się stopu anodowego, w czasie którego odbierano porcję aluminium rafinowanego, odpuszczanie wyczerpanego stopu anodowego (w zależności od skła-



Rycina 16
Tablica rozdzielcza dla zespołu agregatów do przetwarzania prądu zmiennego 5 000 V na prąd stały 6—36 V.

du stopów nalewanych do rafinacji) w okresach 3 do 6-dniowych oraz wymiana katod grafitowych w miarę ich żużycia. Normalnie zatem w ciągu całej prawie doby praca robotnika ograniczała się do dozorowania.

W miarę gromadzenia się w elektrolicie pyłu grafitowego z elektrod oraz Al_2O_3, wytrolitu. Czynność tę wykonywano przez poddanie go elektrolizie Hall-Heroulta, powodującej zużycie zawartego w nim Al_2O_3. W tym celu po oderwaniu krusty górnej wyczerpywano ciekłe aluminium rafinowane i zmieniano kierunek prądu na odwrotny. Czas przepuszczania prądu w odwrotnym



Rycina 17

Uproszczony schemat montażowy instalacji do przetwarzania prądu zmiennego 5 000 V na prąd stały 10 000 A, 6—36 V. S_1 S_2—silniki prądu zmiennego; P_1, P_2, P_3, P_4 prądnice prądu stałego po 2 500 A; A_1, A_2, A_3, A_4—amperomierze prądu stałego do 3 000 A; V_1, V_2, V_3, V_4—woltomierze prądu stałego do 40 V; W_1, W_2, W_3, W_4—automatyczne wyłączniki nadmiarowe prądu stałego; A_5—amperomierz prądu zmiennego dla sieci wysokiego napięcia; V_5—woltomierz prądu zmiennego dla pomiaru napięcia w poszczególnych fazach prądu wysokiego napięcia; A—główny amperomierz sieci niskiego napięcia; V—woltomierz prądu stałego; W—główny wyłącznik automatyczny prądu stałego; R_1, R_2, R_3, R_4—regulatory napięcia dla poszczególnych prądnic prądu stałego; W_z—wzbudnica dla prądnic prądu stałego; R—regulator napięcia wzbudnicy; A_6, V_6—przyrządy pomiarowe wzbudnicy.

twarzającego się stale jako rezultat całego szeregu ubocznych reakcji, zmniejsza się stopniowo—na skutek odkładania na kruście bocznej pewnych ilości elektrolitu wraz z nadmiarem tlenku glinowego i węglem, ilość ciekłego elektrolitu, znajdującego się w elektrolizerze. Zmniejszenie objętości ciekłego elektrolitu stwarza niebezpieczeństwo zanieczyszczenia aluminium rafinowanego przy odpuszczaniu anodowego stopu wyczerpanego. Niezależnie od tego, zgrubienie krusty bocznej pociąga za sobą zmniejszenie przekroju powierzchni zetknięcia stopu anodowego z elektrolitem, a zatem pociąga za sobą zwiększenie gęstości anodowej. Jak widać z powyższego zwiększenie zawartości pyłu grafitowego i Al_2O_3 w elektrolicie wpływa na zmniejszenie czystości uzyskiwanego aluminium rafinowanego. Z tych względów należy co pewien czas poprawić skład elekkierunku był zależny od ilości Al_2O_3 zawartego w elektrolicie. Zarazem pod wpływem tlenu z powietrza część pyłu węglowego znajdującego się na powierzchni elektrolitu ulegała spaleniu. Zakończenie tej czynności było takie same jak przy uruchamianiu elektrolizera. Po odwróceniu kierunku prądu nalewano warstwę ciekłego aluminium i po uregulowaniu wysokości zawieszenia katod grafitowych wytwarzano krustę górną.

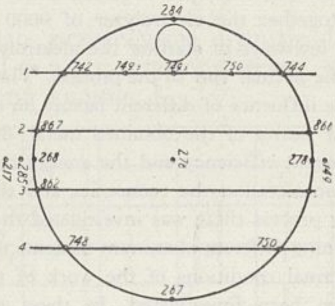
W czasie procesu kontrolowano co pewien czas wysokość poszczególnych trzech warstw w punktach uwidocznionych na rycinie 18. Liczby przy punktach kontrolnych znajdujących się na dnie elektrolizera podają ich odległość od pewnych punktów stałych.

Kontrola tego rodzaju oddawała duże usługi pozwalając orientować się w wysokości trzech ciekłych warstw znajdujących się w elektrolizerze.

W próbnym ruchu na jednym elektrolizerze wyprodukowano powyżej 4000 kg aluminium rafinowanego. Najczystsza partia wyprodukowanego aluminium rafinowanego zawierała jedynie 0,003% Si oraz 0,004% Mg, a zatem 99,993% Al. Przy odpowiednio ustabilizowanym ruchu czystość uzyskiwanego metalu dałaby się prawdopodobnie jeszcze podnieść.

5. Orientacyjna kalkulacja.

Poniżej podane jest zestawienie procentowego udziału poszczególnych pozycji w kosztach elektrolitycznej rafinacji aluminium, opracowanej na podstawie przeprowadzonego ruchu. W zestawieniu tym nie uwzględniona jest zmienna bardzo—w zależności od



Rycina 18
Punkty dla kontroli wysokości warstw ciekłych i grubości krusty bocznej w elektrolizerze w czasie prowadzenia procesu rafinacji. *1, 2, 3, 4*—szyny doprowadzające prąd.

wielu czynników ubocznych—pozycja materiału aluminiowego, przeznaczonego do rafinacji.

Orientacyjna kalkulacja kosztów produkcji 100 ton aluminium rafinowanego na rok, na baterii 5 elektrolizerów.[16])

Metale pomocnicze	4,3	% kosztów
Związki fluorowe	4,6	„
Elektrody grafitowe	8,8	„
Energia elektryczna	49,0[17])	„
Energia cieplna	8,4	„
Nadzór techniczny	2,3	„
Robocizna	11,3	„
Różne	11,3	„
Razem	100,00	„

6. Wpływ niektórych czynników na bieg procesu

W okresie doświadczalnym przeprowadzono badania nad wpływem szeregu czynników na bieg procesu, czystość uzyskiwanego metalu, trwałość elektrod, wydajność prądową i zużycie energetyczne. Dla prób nad trwałością elektrod stosowano ponadto różne gatunki zagranicznego i krajowego pochodzenia. Poza tym wykonano również próby uzupełniania świeżym stopem anodowym o mniejszym niż przy ruchu początkowym ciężarze właściwym, a zatem o większej zawartości aluminium. Wreszcie wykonano również szereg pomiarów pozostających w związku z termiczną równowagą elektrolizera podczas pracy.

W toku doświadczeń stwierdzono, że na czystość uzyskiwanego metalu w normalnym ruchu ma dominujący wpływ ilościowy i jakościowy skład stopu anodowego oraz gęstość prądowa. Zanieczyszczenia stopu anodowego takie jak magnez, cynk i żelazo najłatwiej stosunkowo przechodzą do katody poza tym pewne ilości krzemu i miedzi, gdy procentowy ich udział jest dostatecznie wysoki.

W miarę wzrostu gęstości prądu rośnie zawartość zanieczyszczeń w metalu katodowym, przy czym wpływ ten daje się już zauważyć przy wahaniach gęstości prądowej nawet stosunkowo nieznacznych.

Wyższa gęstość prądu wywiera również bardzo szkodliwy wpływ na trwałość katod grafitowych, do czego przyczynia się jeszcze wzrastająca ilość wydzielającego się sodu metalicznego. Poza tym stwierdzono różną trwałość elektrod pochodzących z różnych fabryk, przy czym należy podkreślić, że elektrody wyrobu krajowego odpowiadały gatunkowo dobrym — zagranicznym. W granicach przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono również wzrost wydajności wraz z wzrostem gęstości prądowej.

Wyższa warstwa elektrolitu, korzystna ze względu na pewniejsze prowadzenie ruchu, wpływa ujemnie, gdy mowa o zużyciu energetycznym.

Podczas powyższych badań zebrano wiele danych w odniesieniu do energetycznej strony procesu, gdyż przy badaniu omawianych wyżej funkcjonalnych zależności należało prowadzić ruch normalny przy różnej doprowadzonej do elektrolizera mocy. Równowagę cieplną elektrolizera utrzymywano przez odpowiednie opanowanie jego strat termicznych. Uzyskany tą drogą materiał doświadczalny może stanowić podstawę do obliczeń konstrukcyjnych dla urządzeń do elektrolizy stopionych soli, a w szczególności dla elektrolitycznej rafinacji aluminium.

Prace przygotowawcze oraz w początkowym okresie ruchu fabrycznego były prowadzone pod kierunkiem dr. inż. Ludwika Wasilewskiego; przy pracy w skali fabrycznej współpracowali pp. inż. inż. St. Krajewski, T. Putowski i K. Sarnecki oraz mgr A. Zerndt; przy projektowaniu instalacji elektrycznej: dr W. Moroński oraz inż. W. Piekałkiewicz.

[16]) W kalkulacji tej nie jest uwzględniony koszt materiału aluminiowego przeznaczonego do rafinacji.

[17]) Przy wysokiej cenie prądu.

Streszczenie.

Przeprowadzono prace w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i fabrycznej nad zagadnieniem elektrolitycznej rafinacji aluminium.

Prace w skali laboratoryjnej obejmowały:

a) oznaczenie temperatur topnienia i ciężarów właściwych układu potrójnego AlF_3—BaF_2—NaF,

b) oznaczenie temperatur topnienia wyczerpanych stopów anodowych, oraz

c) oznaczenie ciężarów właściwych świeżych stopów anodowych w stanie płynnym.

Prace w skali półtechnicznej obejmowały próbną rafinację na elektrolizerze 400 A.

Po zmontowaniu zaprojektowanego elektrolizera na 9 000 A i urządzeń pomocniczych przystąpiono do prac w skali fabrycznej. Prace te obejmowały kilka modyfikacji uruchamiania elektrolizera oraz opanowanie normalnego biegu procesu.

W części doświadczalnej w skali fabrycznej przeprowadzono badania nad: wpływem szeregu czynników na bieg procesu, czystość uzyskiwanego metalu, trwałość elektrod, wydajność prądową i zużycie energetyczne. W związku z ekonomią i pewnością ruchu prowadzenia procesu rafinacji wypróbowano również uzupełnianie stopu anodowego materiałem o różnej zawartości aluminium w pewnym zakresie. Wreszcie wykonano szereg pomiarów dotyczących termicznej równowagi elektrolizera w czasie pracy.

W okresie próbnym pracy w skali fabrycznej wyprodukowano ponad 4 000 kg aluminium rafinowanego przyczym najczystsza partia zawierała 99,993% Al.

SUMMARY.

Laboratory, semitechnical and technical researches on electrolytic refining of aluminum have been carried out. The laboratory researches consisted in: a) determining the melting point and the specific gravity for the ternary system AlF_3—BaF_2—NaF, b) determining the melting point of the exhausted anode alloys in liquid state, c) determining the specific gravity of fresh anode alloys in liquid state. The semitechnical works consisted in refining the aluminum in the electrolyzer of 400 A. The works on technical scale were begun with putting together the electrolyzer of 9000 A, and in working out a few ways of starting the alektrolyzer besides in mastering the normal run of the process. There was also investigated the influence of different factors on the refining process, on the purity of the obtained metal, durability of elecktrodes, current efficiency and the energy consumption. Taking into consideration the economics and the certainty of the refining process there was investigated the adding of material containing different aluminum contents to the anode alloy. The thermal conditions of the work of the electrolyzer have also been investigated. In these experiments there have been produced over 4000 kg of refined aluminum, the best product containing 99,993% Al.

Badania nad glinami krajowymi jako surowcem dla produkcji tlenku glinu

Les argiles du pays comme matière première pour la production de l'alumine

J. Z. ZALESKI i K. SARNECKI

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Nieorganiczny

Komunikat 108

Nadeszło 20 października 1938

Charakterystyka i klasyfikacja materiałów gliniastych ujmowane były do niedawna głównie pod kątem potrzeb przemysłu ceramicznego. Szerokie zastosowanie glin jako środków odbarwiających oraz przede wszystkim coraz bardziej aktualna sprawa wyzyskania tego surowca dla produkcji aluminium i soli glinowych, szczególnie w krajach pozbawionych złóż boksytowych, skłaniają do odmiennego ujęcia charakterystyki tych materiałów.

Rozpatrując tę sprawę z punktu widzenia przemysłu aluminiowego, należy stwierdzić, że sama znajomość procentowej zawartości Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 i innych nie wystarcza do oceny, gdyż nie tylko ilość, ale sposób powiązania składników decyduje o wartości materiału.

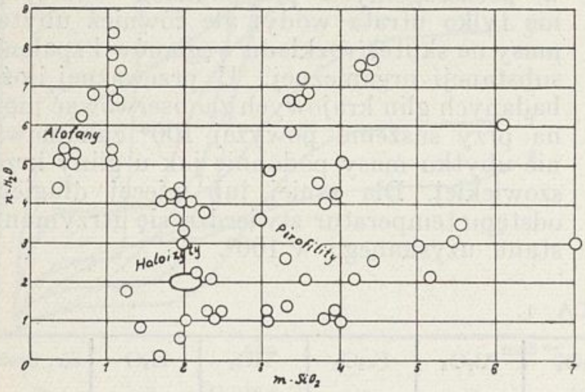
Nie wdając się w bliższe omawianie rozpowszechnionych dzisiaj poglądów na budowę glin[1]) należy przypomnieć, że gliny,

[1]) L. de Launay. *Traité de Metallogénie* (1913) I, 801. H. le Chatelier. *La silice et les silicates* 1914 C. Doelter, *Hndb. der Min. Chem.* **2**, II, 30, (1917). C. Bischof. *Die feuerfesten Tone*, 1923, 21—31. H. Ries *Gliny* 1932. (ros). H. Salmang. *Die Keramik. Physik. u. chem. Grundlagen* 1933. *Symposium of the physical Chemistry of the alumina—silica repactries* J. Am. Ceram. Soc. **16**, 54 (1933). J. Piotrowski. *O naturze chemicznej haloizytu i alofanoidach.* Arch. Min. **10**, 1, (1934), J. de Lapparent. *Formules structurales et classification des argiles* Z. Krist. **98**, 233 (1938). T. H. Clews, H. H. Macey, G. R. Rigby. *Some properties of clay.* Chemistry & Industry **57**, 221, (1938).

stanowiące w najogólniejszym pojęciu mieszaninę substancyj gliniastych, złoża skaleniowego i kwarcu, ze względu na charakter głównego składnika tj. substancji gliniastej, dają się podzielić na następujące typy: alofany, haloizyty, kaoliny, i pirofility. Uwodniony krzemian glinu stanowiący główny składnik gliny ma wzór ogólny $Al_2O_3 . xSiO_2 . yH_2O$. Przypadająca na jeden mol tlenku glinu ilość moli krzemionki waha się od 0,3—8, wody zaś od 0,5—9. Poszczególne typy glin charakteryzują następujące wzajemne stosunki molowe tlenku glinu, krzemionki i wody:

	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
alofan	1	0,3 — 1,3	4,2 — 8,5
haloizyt	1	1,4 — 2,5	0,5 — 4,5
kaolin	1	1,8 — 2,2	1,8 — 2,2
pirofilit	1	3 — 7	1 — 7,7

Bardzo przejrzyście ujmuje te stosunki H. Salmang na wykresie uwidocznionionym na rycinie 1.



Rycina 1.

Jak widać z powyższej ryciny pośrodku grupy haloizytów skupione są wokół punktu odpowiadającego składowi $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$ kaoliny i materiały do których, według niektórych autorów, daje się odnieść zwężone pojęcie glin.

Wobec trudności w wyodrębnieniu czystych minerałów, własności przypisywane poszczególnym z wymienionych typów są często sprzeczne.

Przy badaniach glin[2]) obok analizy racjonalnej, spotykanej w kilku modyfikacjach i dającej cyfry orientacyjne co do zawartości zasadniczych składników mineralnych, tudzież metody frakcjonowania według ciężaru właściwego w odczynnikach organicznych, pozwalających wyodrębnić te składniki, znajdują zastosowanie: analiza termiczna, wyznaczanie krzywej dehydratacji, oznaczanie własności chłonnych i barwiących oraz metody rentgenograficzne.

Poza tym w dotychczasowej literaturze spotykamy dane odnoszące się do rozpuszczalności[3]) materiałów gliniastych w kwasach i alkaliach oraz zmian tej rozpuszczalności pod wpływem temperatury.

Prace prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym nad otrzymywaniem Al z glin krajowych powiązano z próbami opracowania metod charakterystyki glin pod kątem przydatności dla przemysłu półproduktów i soli aluminiowych. Zbadano ośm gatunków glin krajowych i jeden gatunek boksytu zagranicznego (węgierskiego).

Zakres niniejszych prac wstępnych objął zbadanie rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 w zależności od kilku czynników zmiennych takich jak: wstępnego prażenia, ilości i koncentracji kwasów, czasu i temperatury ekstrakcji. Powyższe badania miały stanowić punkt wyjścia przy wyborze kierunku dla dalszych prac szczegółowych. Wobec takiego założenia podjęte próby nosiły charakter orientacyjny z czym też wiąże się stosowana metodyka pracy.

Badany materiał pochodzenia krajowego kruszył się łatwo, pozwalając uzyskać ziarno przechodzące całkowicie przez sito 500 oczek/cm². Wyjątek stanowiła glina kaolinowa z Korca silnie poprzerastana drobnymi włóknami roślinnymi. Poszczególne gatunki glin charakteryzowane były co do typu (np. haloizytowa, boksytowa) przez P. I. G. lub przez eksploatującą firmę. Na wszystkich dziewięciu badanych materiałach wykonano następujące oznaczenia:

1. Analiza chemiczna z uwzględnieniem składników głównych: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 (ew. TiO_2) wilgoci (100°), strat prażenia (800°).

[2]) H. le Chatelier. *Sur la constitution des argiles.* Compt rend. **105**, 1517, (1887). G. Calsow. *Ueber das Verhältnis zwischen Kaolinen und Tonen.* Chem. Erde **2**, 415 (1926). I. Orcel, S. Caillère. *Analiza termiczna glin montmorillonitowych (bentonitów)* Comp. rend. **197**, 774 (1933). V. Hoffman, R. Endell. *Roentgenografische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton.* Z. angew. Chem. **47**, 540, (1934). Z. Sujkowski. *O bentonicie polskim z okolic Krzemieńca.* Arch. mineral. Tow. Nauk. Warszaw. **10**, 98 (1934).

[3]) A. M. Sokołow. *Zur Frage des molekularen Zerfalles des Kaolinites im Anfangsstadium des Glühens.* Tonind. Ztg. **36**, 1107, (1912). J. Konarzewski, B. Kryński. *Przebieg procesu wypalania glin w obecności pary wodnej i dwutlenku siarki.* Przemysł chem. **12**, 181, (1928). Gmelins Handb. Aluminium B. (1934). F. Gewecke. *Über den Säureaufschluss tonerdehaltiger Mineralien und die Aufarbeitung zu reiner Tonerde.* Chem. Fabrik. 21—22, 199 (1934). M. Mehmel. *Ueber die Struktur von Haloysit und Metahaloysit.* Z. Krist. **90**, 8. (1935). N. Guertler, P. Bergman, A. Genterbruck. *Studien über saure Aufschliessbarkeit deutscher Tone unter verschiedenen Bedingungen.* Metall. u. Erz. **32**, 242, (1935). J. Zawadzki, S. Bretsznajder. *Studia nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów.* Przemysł chem. **20**, 129, (1936). C. Correns. *Petrographie der Tone.* Naturwissenschaften **24**, 123, (1936). Z. Tokarski. *O glinach mioceńskich roztocza lwowsko-tomaszowskiego.* Przegląd ceram. **6**, 600, (1937).

2. Zależność ubytku masy od temperatury prażenia.

3. Zależność rozpuszczalności (Al_2O_3+ Fe_2O_3) w kwasie solnym od temperatury prażenia.

Dla niektórych gatunków glin wykonano ponad to następujące oznaczenia:

4. Zależność rozpuszczalności (Al_2O_3+ Fe_2O_3) w kwasie siarkowym od czasu i temperatury prażenia, czasu ługowania oraz stężenia użytego kwasu.

5. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 w kwasie solnym od czasu ługowania.

6. Zależność rozpuszczalności (Al_2O_3 + +Fe_2O_3) w kwasie siarkowym od stężenia i nadmiaru użytego kwasu.

7. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 od temperatury prażenia i rodzaju użytego kwasu.

8. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 w kwasie siarkowym od czasu i temperatury ługowania oraz ilości i stężenia kwasu.

1. Analiza chemiczna.

Zestawienie materiałów i ich skład chemiczny podaje tablica 1.

2. Zależność ubytku masy od temperatury prażenia.

Zależność ubytku masy od temperatury prażenia została ustalona przy zachowaniu następujących warunków. Używano pieca elektrycznego o przestrzeni ogrzewalnej oddzielonej przegrodą ceramiczną od elementu grzejnego. Piec posiadał urządzenie do automatycznej regulacji temperatury. Próbki, wysuszone w temperaturze pokojowej, wagi 1 g umieszczano w tyglach porcelanowych lub platynowych w piecu doprowadzonym do żądanej temperaturry, czas ogrzewania wynosił 1 h. Poszczególne próbki poddawano tylko jednokrotnemu prażeniu, po czym ługowano je dla uzyskania danych przedstawionych w rozdziale 3.

Analiza uzyskanych krzywych wykazuje, że ma się do czynienia, oczywiście tylko w pewnym przybliżeniu, z kilkoma typowymi przebiegami ubytku masy w prażonych materiałach reprezentowanych przez boksyt, bentonit i glinę krzeszowicką (tablica 2; rycina 2).

Uzyskanych krzywych nie można nazwać ściśle krzywymi dehydratacji, bowiem w poszczególnych przypadkach występuje nie tylko utrata wody, ale również ubytek masy na skutek rozkładu węglanów i spalenia substancji organicznej. U przeważnej ilości badanych glin krajowych zaobserwować można przy suszeniu powyżej 100⁰ zahamowanie ubytku masy podobnie jak u gliny krzeszowickiej. Dla mniej lub więcej długiego odstępu temperatur stwierdza się utrzymanie stanu uzyskanego w 100⁰.

TABLICA 1.

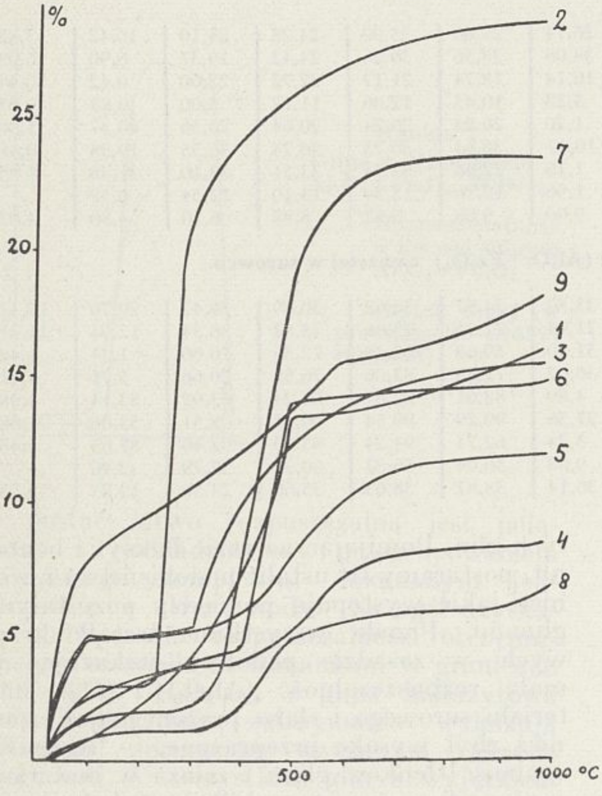
Nr.	Nazwa materiału	Pochodzenie	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	H_2O %	Str. praż. %
1	Boksyt	Węgry	2,73	61,96	17,14	2,73	0,69	14,78
2	Glina boksytowa	Zawada	18,19	52,94	0,36	—	2,85	28,45
3	Haloizyt	Rudka	51,78	29,93	1,47	—	4,81	15,46
4	Glina haloizytowa	Rudka	77,20	13,26	1,26	—	2,79	8,30
5	Kaolin nieszlamowy . . .	Korzec	64,55	24,11	0,39	—	4,75	11,40
6	Glina	Góra Siewierska	—	36,9		—	1,64	14,56
7	Glina	Krzeszowice	39,95	33,85	1,95	—	1,82	23,44
8	Glina	Starachowice	71,42	20,66	1,04	—	0,77	5,84
9	Bentonit	Krzemieniec	53,22	18,96	5,94	—	8,16	16,75

TABLICA 2

Procentowy ubytek masy w zależności od temperatury prażenia

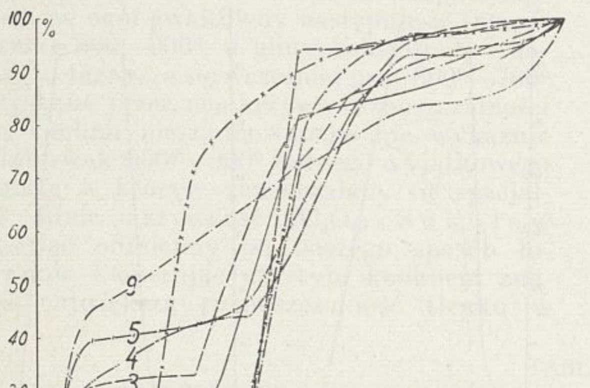
Nr. materiału \ Temp. praż.	100⁰	200⁰	300⁰	400⁰	500⁰	600⁰	700⁰	800⁰	900⁰	1000⁰
1	0,69	1,60	4,09	6,88	13,34	13,73	14,11	14,71	15,20	16,13
2	2,85	3,08	20,82	24,07	26,37	27,75	27,85	28,43	28,49	29,02
3	4,81	5,07	5,10	9,48	11,69	13,27	14,80	15,46	15,50	15,53
4	2,79	3,37	3,78	3,90	5,23	7,18	8,28	8,29	8,30	8,80
5	4,75	4,98	5,17	5,69	7,85	9,96	11,06	11,40	11,47	12,20
6	1,64	2,80	3,80	4,05	14,03	14,05	14,52	14,56	14,79	14,95
7	1,82	1,98	2,12	6,78	17,65	22,15	23,17	23,44	23,60	23,88
8	0,77	1,22	1,26	1,71	4,97	5,35	5,76	5,84	6,64	6,91
9	8,16	9,29	10,6	11,90	13,91	15,56	16,05	16,75	17,34	18,10

W interwale temperatur 300—400° czasem nawet i wcześniej zaczyna się szybki ubytek masy trwający aż do 600°, kiedy krzywe zaczynają zyskiwać znowu łagodniejszy przebieg. W badanych glinach rozpiętość strat prażenia jest znaczna i waha się od 6,91% do 29,02% dla temp. 1000°.



Rycina 2.

Rycina 3 pozwala wyraźnie dostrzec podobieństwa w przebiegu krzywych ujawniających się niezależnie od wysokości końcowej straty prażenia, jako stan końcowy przyjęto stan w 1000°. W procentach tej wartości wyrażone są ubytki masy w poszczególnych temperaturach. W przypadku boksytu mamy do czynienia ze stopniowym wzrostem krzywej bez jakichkolwiek przystanków, jedynie tylko w 500° można zaobserwować zmianę kierunku krzywej. Badany przez nas bentonit, po dość znacznym ubytku wody w 100° nie wykazał przystanku w ubytku masy zaobserwowanego przy innych glinach. W granicach 100—600° zauważono stały i szybszy nawet niż w dalszym etapie ogrzewania (powyżej 600°) wzrost krzywej. Podane w literaturze przykłady krzywych dehydratacji typowych glin różnią się przebiegiem u poszczególnych autorów i jako wzorce porównawcze nie mogą znaleźć zastosowania.



Rycina 3.

Na podstawie przebiegu krzywej strat prażenia, bez uwzględniania innych charakterystycznych danych, nie podobna klasyfikować glin.

3. Zależność rozpuszczalności ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) w kwasie solnym od temperatury prażenia.

Ustalono wpływ temperatury prażenia na rozpuszczalność w kwasie solnym sumy tlenków żelaza i glinu zawartej w badanych glinach i boksycie (tablica 3) Próbki wagi 1 g surowe i prażone w sposób wyżej opisany poddawano ługowaniu w 25 cm³ kwasu solnego (1:1) w ciągu 1 h na łaźni wodnej.

Tablica 3 I podaje w procentach wagi próbki sumy tlenków glinu i żelaza, które przeszły do roztworu w zależności od zastosowanej uprzednio temperatury prażenia.

Analogicznie tablica 3 II podaje te wartości w stosunku do sumarycznej zawartości ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) znajdującej się w badanym materiale.*

Wyrazem zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem prażenia jest wzrost, a następnie, w wyższych temperaturach, spadek rozpuszczalności tlenków glinu i żelaza w danych ustalonych warunkach ługowania.

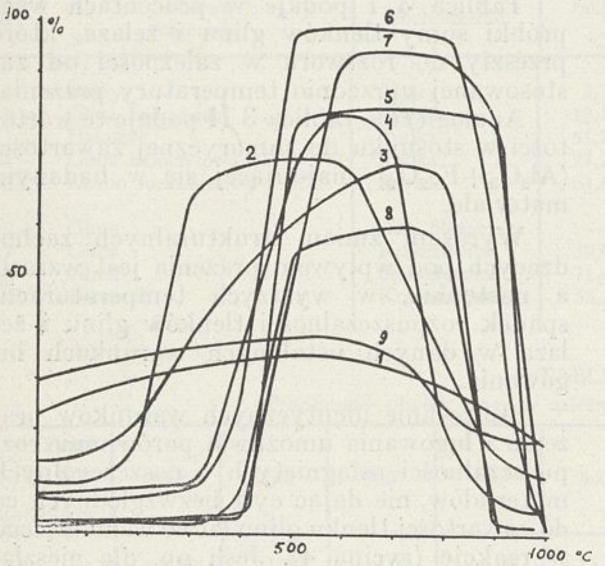
Stosowanie identycznych warunków prażenia i ługowania umożliwia porównanie rozpuszczalności osiągniętych u poszczególnych materiałów, nie dając cyfr bezwzględnych co do zawartości tlenku glinu łatwo wchodzącego w reakcję (rycina 4). Jeśli np. dla nieszlamowanego kaolinu koreckiego uzyskano po jednej godzinie prażenia do 700° rozpuszczalność ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) równą 20,64% (co w stosunku do sumarycznej zawartości tych składników w badanym materiale wynosi 84,24%), to nie wyklucza się możliwości podwyższenia wyniku przez za-

TABLICA 3.

Rozpuszczalność ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) w kwasie solnym w zależności od temperatury prażenia

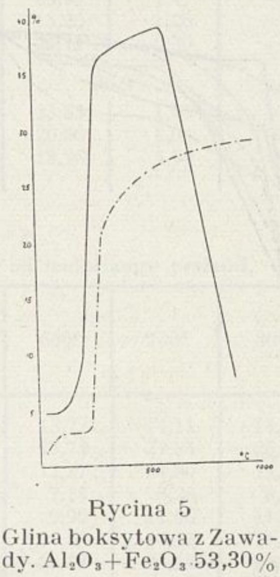
Nr. materiału \ Temp. praż.	materiał surowy	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
I. w procentach surowego materiału											
1	19,54	20,64	23,70	25,60	26,74	27,66	25,80	24,28	24,10	16,42	13,82
2	4,88	4,92	9,65	36,56	38,08	38,56	39,26	24,42	19,37	6,90	6,03
3	4,37	4,92	6,28	12,20	16,14	18,74	21,17	22,72	22,00	0,42	0,44
4	1,04	1,12	1,36	1,45	5,23	10,43	12,06	11,12	3,00	0,83	0,64
5	0,23	0,33	0,58	0,59	1,20	20,24	20,24	20,64	20,56	20,37	1,00
6	2,31	2,32	2,64	3,71	10,17	36,64	36,73	36,74	36,35	19,58	0,40
7	0,94	1,04	1,05	1,15	1,16	22,46	33,74	33,51	33,10	31,38	1,95
8	0,45	0,46	0,47	0,64	1,96	12,16	12,34	13,10	12,54	0,52	
9	7,65	8,15	8,48	8,82	9,00	9,68	9,62	8,88	6,10	4,80	4,62
II w procentach całkowitej ilości ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) zawartej w surowcu.											
1	24,70	26,09	29,96	32,36	33,80	34,97	32,62	30,69	30,47	20,76	17,47
2	9,15	9,23	18,10	68,59	71,44	72,34	73,66	45,82	36,34	12,94	11,31
3	13,92	15,67	20,00	38,85	51,40	59,68	67,42	72,36	70,06	1,34	1,40
4	7,16	7,71	9,37	9,98	36,02	71,83	83,06	76,58	20,66	5,71	4,41
5	0,93	1,35	2,37	2,41	4,89	82,61	82,61	84,24	83,92	83,14	4,08
6	6,26	6,29	7,15	10,05	27,56	99,29	99,54	99,57	98,51	53,06	1,08
7	2,62	2,90	2,93	3,21	3,24	62,74	94,24	93,60	92,46	87,65	5,45
8	2,07	2,12	2,16	2,95	9,03	56,04	56,87	60,37	57,79	2,40	—
9	30,72	32,73	34,06	35,42	36,14	38,87	38,63	35,66	24,50	19,23	18,55

stosowanie innego środka ługującego i innych warunków ługowania. W boksycie badanym przez nas procent SiO_2 jest bardzo nieznaczny; Al_2O_3 występuje w postaci wolnej jako wodzian ulegający bardzo trudno ługowaniu przez kwas rozcieńczony. W tym wypadku ustalenie zdolności reakcyjnej tlenku glinu zawodzi całkowicie i co najwyżej



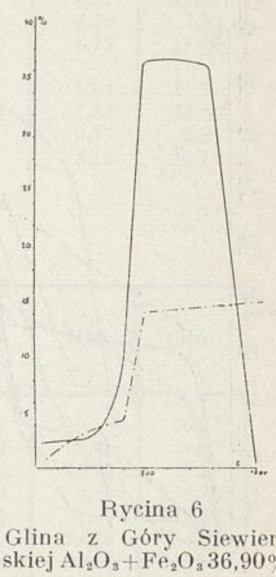
Rycina 4.

można stwierdzić, że prażenie nie wywołuje zmian podobnych jak w glinach. Porównanie uzyskanych krzywych rozpuszczalności wykazuje wyraźną różnicę w zachowaniu się boksytu i bentonitu w stosunku do pozostałych glin. Pomijając na razie boksyt i bentonit, postaramy się ustalić podobieństwa i różnice jakie występują pomiędzy pozostałymi glinami. Przede wszystkim kształt krzywych—w zasadzie podobny—wskazuje na małą rozpuszczalność ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) materiału surowego i słabo prażonego jak również zbyt wysoko przeprażonego. Rozpuszczalność tlenków glinu i żelaza w materiale prażonym przewyższa kilkakrotnie, w niektórych wypadkach kilkunastokrotnie, także rozpuszczalność w materiale surowym. Nagły wzrost krzywej rozpuszczania pokry-



Rycina 5

Glina boksytowa z Zawady. $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 53,30%



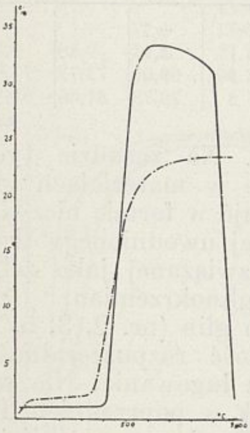
Rycina 6

Glina z Góry Siewierskiej $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 36,90%

——— Rozpuszczalność w kwasie solnym $Al_2O_3+Fe_2O_3$

—.—.— ubytek masy (w procentach próbki surowca)

wa się niemal dokładnie ze wzrostem krzywej ubytku masy (ryciny 5, 6, 7,). Dowodzi to, że z wyjątkiem montmorillonitu, (głównego składnika substancji gliniastej bentonitu) i zapewne innych minerałów zbliżonych do niego u wszystkich połączeń typu $Al_2O_3 . x SiO_2 . yH_2O$ przejście tlenku glinu



Rycina 7
Glina z Krzeszowic
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 35,80%
——— Rozpuszczalność w kwasie solnym $Al_2O_3+Fe_2O_3$
—.—.— ubytek masy (w procentach próbki surowca)

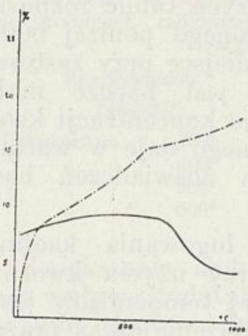
w postać łatwo rozpuszczalną jest połączone z rozkładem czy przegrupowaniem powyższego kompleksu, dokonanym jednocześnie z utratą wody. Na ogół uzyskane podwyższone rozpuszczalności otrzymuje się z niewielkimi wahaniami w granicach 300°—400°. Haloizyt i glina haloizytowa przy braku tego zatrzymania wykazują optimum w znacznie zwężonym zakresie (rycina 4). U wszystkich glin z wyjątkiem gliny haloizytowej obserwowano szybki wzrost krzywej rozpuszczalności przy czym uzyskano go najprędzej u gliny boksytowej w 200—300°, w kaolinie i pozostałych glinach między 400—600°. Spadek rozpuszczalności na ogół gwałtowny następuje w temperaturze 800—900°; u gliny boksytowej i haloizytu zaznacza się wcześniej przy 600°—700° Uzyskana przez nas krzywa rozpuszczalności dla kaolinu nieszlamowanego nie wykazuje w interwale 500°—900° żadnego wyjątkowego punktu w którym zaznaczałaby się specjalnie silnie aktywność Al_2O_3. S o k o ł o w stosując odmienny od naszego sposób ługowania i operując czystym kaolinem znalazł największą rozpuszczalność tlenku w 800°. Również B u d n i k o w[4]) badając metodą kalorymetryczną aktywność chemiczną prażonego kaolinu w zetknięciu z wodorotlenkiem wapnia stwierdził maksimum dla materiału prażonego w 800°.

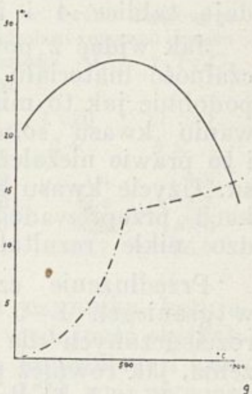
Boksyt (rycina 4 i 9) w miarę prażenia nie wykazuje większych zmian rozpuszczalności. Krzywa ma przebieg łagodny zarówno jeśli chodzi o wzrost jak i o spadek. Maksimum około 500°. Zaznaczyć należy, że roztwór uzyskany z ługowania boksytu kwasem solnym zawiera drobną zawiesinę z trudem dającą się oddzielić.

Bentonit (ryciny 4 i 8) ogrzewany do 700° wykazuje nieznaczny wzrost rozpuszczalności, po przekroczeniu 700°—zmniejszenie rozpuszczalności.

4. Z a l e ż n o ś ć r o z p u s z c z a l n o ś c i $(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ w k w a s i e s i a r k o w y m o d c z a s u i t e m p e r a t u r y p r a ż e n i a, c z a s u ł u g o w a n i a o r a z s t ę ż e n i a u ż y t e g o k w a s u.

Wykonano kilka doświadczeń z glinami 5 i 8 celem zorientowania się we wpływie na rozpuszczalność w kwasie siarkowym





Rycina 8
Bentonit z Krzemieńca
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 24,90%

Rycina 9
Boksyt węgierski
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 79,10%

——— Rozpuszczalność w kwasie solnym Al_2O_3+ $+FeO_3$
—.—.— ubytek masy (w procentach próbki surowca)

[4]) P. F. B u d n i k o w. *Recherches sur les propriétés de kaolins chauffés à differentes températures.* Ber. deutsch. Keram. Ges. **16**, 349—354 refer. Chimie & industrie **35**, 352 (1936).

TABLICA 4

Rozpuszczalność $(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ zawartego w kaolinie nieszlamowanym w zależności od temperatury i czasu prażenia oraz stężenia kwasu i czasu ługowania (w procentach całkowitej ilości $Al_2O_3+Fe_2O_3$ zawartej w surowcu).

Stężenie H_2SO_4		Stężony		1:1			1:2				
Czas ługowania w h		1	3	1	3	5	1	3	5	1	
Czas prażenia w h		1		1			1			3	5
Temp. prażenia 0.	300°	1,30	1,63	—	—	—	—	1,55	—	—	—
	400°	1,71	2,04	—	—	—	—	2,44	—	—	—
	500°	2,12	3,02	88,97	88,89	—	86,28	88,57	—	91,91	91,75
	600°	6,97	9,38	90,12	91,91	92,24	88,08	92,16	92,57	92,00	—

TABLICA 5.

Rozpuszczalność ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) zawartego w glinie starachowickiej w zależności od temperatury i czasu prażenia oraz stężenia kwasu i czasu ługowania (w procentach całkowitej ilości $Al_2O_3+Fe_2O_3$ zawartej w surowcu).

Stężenie H_2SO_4		Stężony		1 : 2							1 : 1			
Czas ługowania w h		1	5	1	3	5	1		3		czas prażen. w h	1	3	5
Czas prażenia w h		1		1			3	5	3	5				
Temp. prażenia	300°	1,93	1,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400°	2,12	3,68	—	—	—	—	—	—	—	1	3,41	9,58	9,77
	500°	2,39	9,21	66,82	—	—	70,27	75,85	—	—	5	69,03	73,77	77,69
	600°	10,78	20,09	66,91	79,17	81,47	—	—	81,75	81,29	3	70,78	81,66	81,57

czynników takich jak czas i temperatura prażenia gliny, czas ługowania, stężenie użytego kwasu. Oznaczenia przeprowadzono dla materiałów prażonych w 300°—600° tj. w tym zakresie, w granicach którego zaobserwowano w rozdziale 3, dla obu glin wzrost krzywej rozpuszczalności. Ługowanie przeprowadzono na łaźni wodnej przy użyciu 25 cm³ kwasu na 1 g substancji. Stosowano trzy koncentracje, kwas stężony (c. wł. 1,82), kwas uzyskany przez zmieszanie jednej objętości kwasu stężonego i 1 obj. wody (1:1) oraz 2 obj. wody (1:2). Dla każdego oznaczenia użyto oddzielnej naważki. Wyniki doświadczeń podają tablice 4 i 5.

Jak widać z powyższych tablic rozpuszczalność materiału prażonego poniżej 500°, podobnie jak to miało miejsce przy zastosowaniu kwasu solnego, jest bardzo mała i to prawie niezależnie od koncentracji kwasu. Użycie kwasu stężonego daje w warunkach przeprowadzonych doświadczeń bardzo nikłe rezultaty.

Przedłużenie czasu ługowania kaolinu w granicach 1—5 h przy użyciu kwasów rozcieńczonych dla danej temperatury prażenia, jak również przedłużenie czasu prażenia z 1 do 5 h dla temperatur 500° i 600° wywiera wpływ niewielki. Wyraźniej niż w doświadczeniach z gliną nr 5 zaznacza się dla gliny nr 8 wpływ (dodatni) czasu ługowania na wydajność ekstrakcji.

5. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 w kwasie solnym od czasu ługowania

Sprawa procentowej zawartości żelaza i formy jego występowania w glinie gra w niektórych gałęziach przemysłu ceramicznego dużą rolę. Przemysł chemiczny w dążeniu zastosowania materiałów gliniastych dla produkcji tlenku glinu, napotyka na duże trudności, przy usuwaniu żelaza. Poznanie zatem charakteru chemicznego połączeń żelaza w przerabianym materiale może być pomocne przy ocenie i wyborze metod dla wyżej wzmiankowanego celu. Sprawie żelaza w glinach poświęca najwięcej miejsca literatura ceramiczna[5]). Na zasadzie tych danych wynikałoby, że w materiałach gliniastych żelazo występuje w formie niezwiązanego, mniej lub więcej uwodnionego tlenku albo też w postaci związanej jako żelazokrzemian lub żelazoglinokrzemian.

Dla 6 następujących glin (nr. 2, 3, 5, 7, 8, 9,) ustalono zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 od czasu ługowania. Nie poprzestano przy tym, jak w poprzednich doświadczeniach, na oznaczeniu sumy tlenków wyługowanych, ale zajęto się także zbadaniem rozpuszczalności Fe_2O_3. Użyto kwasu solnego tej samej koncentracji (1:1) i w tej samej ilości (25 cm³), co w rozdziale 3. Wzięto do oznaczeń gliny surowe nie poddane uprzednio ani suszeniu, ani prażeniu. Oznaczono w poszczególnych glinach ilości Al_2O_3 i Fe_2O_3, które przeszły do roztworu z próbek poddawanych ługowaniu w ciągu 1, 6, 12, 24 i 48 h. Do każdego oznaczenia brano oddzielną naważkę. Ługowanie odbywało się w kolbach zaopatrzonych w chłodnice zwrotne i umieszczonych na łaźni wodnej. Wyniki tych doświadczeń ujęte są w tablicach 6 i 7 oraz przedstawione graficznie na rycinach 10 i 11.

Analizując krzywe rozpuszczalności Al_2O_3 rozróżniamy wśród nich dwa odrębne typy. Gliny nr 2, 3 i 9 wykazują szybki wzrost

TABLICA 6

Rozpuszczalność Al_2O_3 glin surowych w kwasie solnym w zależności od czasu ługowania (w procentach całkowitej ilości Al_2O_3 zawartej w surowcu).

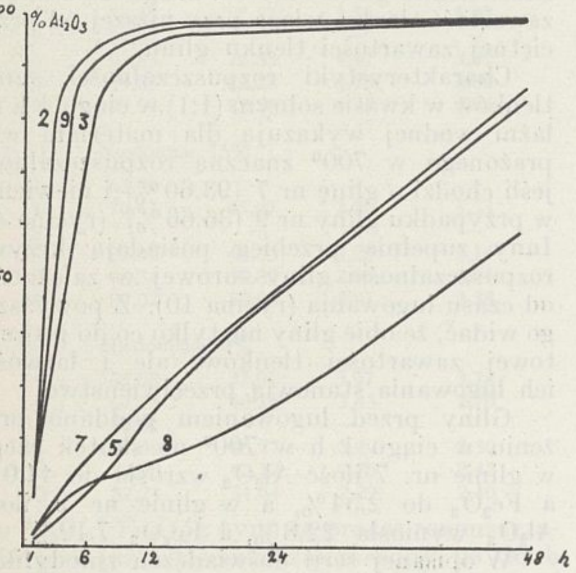
Nr	Czas ługowania w godzinach 1	6	12	24	48
2	9,1	94,1	98,4	99,2	99,8
3	13,5	77,5	95,9	96,8	99,9
5	0,5	7,5	26,9	48,3	84,2
7	2,4	16,0	27,5	49,9	85,9
8	0,9	10,5	15,9	27,5	59,4
9	18,4	90,8	96,5	99,9	99,9

[5]) *Origine et coloration des argiles.* L'argile z. 178, str. 22 (1938)—O. Krauze u. H. Titze. Ber. deutsch. Keram. Ges. **14**, 493—507 (1934) refer. w Chimie & industrie **31**, 1138, (1934).—*Généralités sur les argiles.* L'argile z. 179 str. 3 1938.—R. E. Grimm u. R. H. Bray J. Am. Ceram Soc. **19**, 307—315 (1936). ref. w Chimie & industrie **38**, 300, (1937)—*A propos de la constitution des argiles.* L'argile z. 182, str. 19 (1938).—I. Gyirk i. Tonind Ztg. **56**, 913—914 (1932), ref. w Chimie & industrie **29**, 113, (1933.

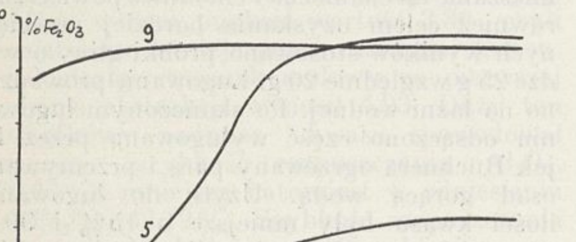
TABLICA 7

Rozpuszczalność Fe_2O_3 glin surowych w kwasie solnym w zależności od czasu ługowania (w procentach w odniesieniu do całkowitej zawartości Fe_2O_3 w surowym materiale wyjściowym)

Nr	Czas ługowania w godzinach 1	6	12	24	48
2	29,0	39,0	43,6	58,0	63,6
3	22,8	24,1	42,1	44,1	47,4
5	—	45,4	56,0	93,6	98,5
7	12,2	15,6	21,5	30,2	38,6
8	25,8	27,7	35,1	43,5	47,2
9	89,4	94,1	94,3	95,3	97,1



Rycina 10.



Rycina 11.

rozpuszczalności osiągając po 12 h przeprowadzenie całej niemal ilości Al_2O_3 do roztworu—przeciwnie u glin nr 5, 7 i 8 znacznie powolniejszy i stopniowy proces rozpuszczania Al_2O_3 nie kończy się nawet po 48 h.

W biegu krzywych rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 odpowiednich glin nie można się dopatrzyć żadnych analogii. Pewne podobieństwo jeśli chodzi o rozpuszczalność żelaza, wykazują między sobą gliny nr 2, 3, 7 i 8. Przy różnym procentowym efekcie końcowym ekstrakcji zauważyć można u nich mniej więcej dwukrotny wzrost rozpuszczalności w czasie 48 h. Inaczej w bentonicie i kaolinie nieszlamowanym—bentonit po 1 h wykazuje 89,4% rozpuszczonego Fe_2O_3, kaolin po 24 h—93,6%.

6. Zależność rozpuszczalności $(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ w kwasie siarkowym od stężenia i nadmiaru użytego kwasu.

Tablica 8 daje zestawienie oznaczeń procentowej rozpuszczalności sumy tlenków glinu i żelaza, uzyskanych dla kaolinu prażonego w ciągu 1 h w temperaturze 300°, 400° 500° i 600° i ługowanego w kwasie siarkowym w ciągu 1 h na łaźni wodnej. Użyto kwasu w rozcieńczeniu 1:10 i 1:20 w ilości dwa a nawet pięć razy większej od stechiometrycznie wyliczonej.

TABLICA 8

Rozpuszczalność Al_2O_3 i Fe_2O_3 w kwasie siarkowym w zależności od stężenia i nadmiaru użytego kwasu w procentach całkowitej zawartości Al_2O_3 i Fe_2O_3 w surowcu.

	Rozcieńczenie	1 :10	1 : 20	1 : 20
	Nadmiar	2 ×	2 ×	5 ×
Temperatura	300°	1,9	1,4	1,8
,,	400°	2,0	2,4	3,7
,,	500°	83,0	82,0	87,0
,,	600°	84,4	83,7	86,9

Zwiększenie nadmiaru czynnika ługującego wpływa dodatnio na wydajność ekstrakcji sumy tlenków. Zmiana koncentracji kwasu ze stosunku 1:10 na 1:20 nie wywiera widocznego wpływu na rozpuszczalność.

7. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 od temperatury prażenia i rodzaju użytego kwasu.

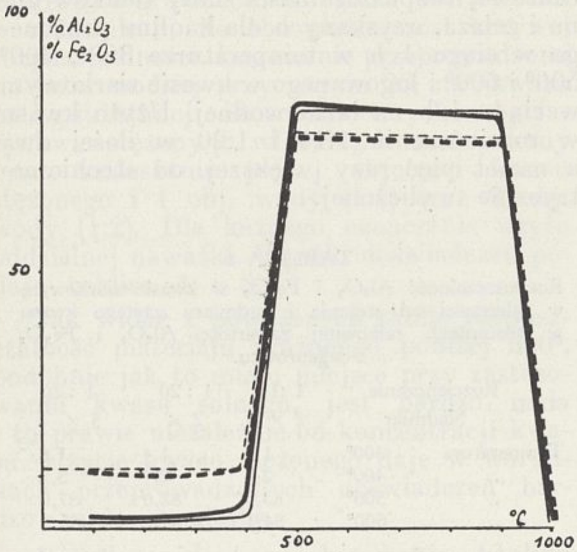
Użycie kwasu siarkowego rozcieńczonego (1:10) i kwasu azotowego (1:1) w ilościach 25 cm³ na 1 g gliny dają niemal identyczne wykresy na zależność rozpuszczalności poszczególnych tlenków od temperatury prażenia (tablica 9 i rycina 12). W przypadku użycia kwasu siarkowego ma się do czynienia z nadmiarem około 6-krotnym, kwasu azotowego około 14-okrotnym. Nagły wzrost rozpuszczalności Fe_2O_3 daje się zauważyć jednocześnie ze wzrostem rozpuszczalności Al_2O_3. Początkowa procentowa względna rozpuszczalność Fe_2O_3 (do 400°) większa niż rozpuszczalność Al_2O_3, po 500° staje się jednak mniejsza w stosunku do tego drugiego składnika.

Tablica 9 podaje zestawienie wyników. Rycina 12 ilustruje przebieg krzywych.

TABLICA 9.

Rozpuszczalność Al_2O_3 i Fe_2O_3 w zależności od temperatury prażenia i rodzaju użytego kwasu (w procentach całkowitej zawartości Al_2O_3 i Fe_2O_3 w surowcu).

Temper. prażenia	Al_2O_3 H_2SO_4	Al_2O_3 HNO_3	Fe_2O_3 H_2SO_4	Fe_2O_3 HNO_3
Mater. sur.		1,5		12,7
100°	1,2	1,4	12,7	11,9
200°	2,3	1,4	9,9	12,9
300°	2,3	1,5	11,2	12,7
400°	2,4	2,5	11,7	19,8
500°	83,4	80,4	76,9	76,0
600°	82,5	82,9	76,9	76,9
700°	80,6	81,9	75,6	75,6
800°	81,4	81,4	74,6	76,4
900°	79,0	79,6	74,9	75,8
1 000°	0,8	0,2	1,3	1,0



Rycina 12

——— Rozpuszczalność Al_2O_3 w H_2SO_4
——— „ Al_2O_3 w HNO_3
– – – „ Fe_2O_3 w H_2SO_4
– – – „ Fe_2O_3 w HNO_3

8. Zależność rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 od ilości i stężenia kwasu siarkowego oraz czasu i temperatury ługowania.

Obecne doświadczenia objęły zbadanie przebiegu ługowania glin prażonych przy nieznacznym nadmiarze oraz mniejszych lub większych niedomiarach kwasu siarkowego; wyłaniała się bowiem możliwość wyzyskania tego rodzaju prób dla określonego procesu technologicznego. Poznanie metody N u v a l o n[6]), polegającej na przeróbce materiałów zawierających Al_2O_3 przy pomocy kwasu azotowego na tlenek glinu, pozwala przypuszczać, że podobne wyniki ekstrakcji Al_2O_3 z surowca przy równoczesnym, częściowo zachodzącym odżelazieniu, da się uzyskać również przy użyciu kwasu siarkowego[7]). Ten kwas bowiem w naszych warunkach krajowych kalkuluje się znacznie taniej od azotowego i solnego, a ponad to nie wymaga tak specjalnie odpornej na korozję aparatury.

[6]) Dr. Ing. F. G e w e c k e. l. c.

Dla tej serii doświadczeń wybrano dwa gatunki gliny: glinę krzeszowicką (nr 7), i bentonit z Krzemieńca (nr 9). Pierwszy charakteryzują większe od przeciętnie spotykanych wśród badanych przez nas glin ilości tlenku glinu i żelaza, drugi zaś znaczna zawartość tlenku żelaza przy niższej od przeciętnej zawartości tlenku glinu.

Charakterystyki rozpuszczalności sumy tlenków w kwasie solnym (1:1) w ciągu 1 h na łaźni wodnej wykazują dla materiału wyprażonego w 700° znaczną rozpuszczalność jeśli chodzi o glinę nr 7 (93,60%) i niewielką w przypadku gliny nr 9 (36,66%) (rycina 4). Inny zupełnie przebieg posiadają krzywe rozpuszczalności gliny surowej w zależności od czasu ługowania (rycina 10). Z powyższego widać, że obie gliny nie tylko co do procentowej zawartości tlenków, ale i łatwości ich ługowania stanowią przeciwieństwo.

Gliny przed ługowaniem poddano prażeniu w ciągu 1 h w 700° na skutek czego w glinie nr. 7 ilość Al_2O_3 wzrosła do 44,0% a Fe_2O_3 do 2,54%, a w glinie nr 9 ilość Al_2O_3 wyniosła 22,8%, a Fe_2O_3 7,12%.

W opisanej serii doświadczeń zmodyfikowano metodykę pracy o tyle, że zastosowano mieszanie mechaniczne i chłodnice powietrzne; również celem uzyskania bardziej przeciętnych wyników stosowano próbki gliny o wadze 25 g względnie 20 g. Ługowanie prowadzono na łaźni wodnej. Po skończonym ługowaniu odsączono część wyługowaną przez lejek Büchnera ogrzewany parą i przemywano osad gorącą wodą. Użyte do ługowania ilości kwasu były mniejsze o 15% i 30% oraz większe o 15% od wyliczonych stechiometrycznie, jako potrzebnych do związania całkowitej ilości tlenków glinu i żelaza zawartych w glinie w formę obojętnych siarczanów.

Dla gliny nr 7 wykonano nadto kilka doświadczeń przy zastosowaniu ogrzewania pod ciśnieniem w autoklawie[8]) i przy użyciu jeszcze większych niedomiarów kwasu, a mianowicie 40% i 50%.

Okresy ługowania wynosiły 1, 4, 8, 18, 36 i 60 godzin.

Wyniki tych doświadczeń zestawiono w tablicach 10, 11, i 12. Na tablicy 10 widoczne jest, że przy nadmiarze 15% z biegiem czasu ługowania—rośnie procent rozpuszczone-

[7]) Porównaj St. B r e t s z n a j d e r. Przemysł chem. **20**, 253, (1936).

[8]) J. Z. Z a l e s k i. Przemysł chem. **15**, 106, (1931) tablica I. poz. 62 i 63.

TABLICA 10.

Rozpuszczalność Al_2O_3 i Fe_2O_3 w zależności od ilości kwasu siarkowego i czasu ługowania **GLINA nr 7** z Krzeszowic (prażona w 700°) o zawartości Al_2O_3 = 44,06%, Fe_2O_3 = 2,54%, $Fe_2O_3 \cdot 100 : Al_2O_3$ = 5,76%.

Czas ługowania w h	W roztworze po ekstrakcji: w stosunku do zawartych w próbce Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ %	$\frac{SO_3}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$ w molach
	Nadmiar 15%			
1	70,65	42,12	3,44	4,93
4	83,45	51,57	3,56	4,03
8	87,67	—	—	—
18	93,85	72,83	4,47	3,31
36	99,89	82,28	4,75	3,30
60	99,93	82,28	4,75	3,34
	Niedomiar 15%			
1	63,98	—	—	—
4	70,47	45,27	3,70	3,53
8	—	—	—	—
18	83,09	46,85	3,25	3,14
36	98,34	50,00	2,93	2,64
60	99,02	50,00	2,91	2,38
	Niedomiar 30%			
1	53,68	37,01	3,97	3,78
4	67,13	40,16	3,45	2,70.
8	72,01	—	—	—
18	81,59	45,27	3,20	2,50
36	87,90	42,12	2,76	2,42
60	87,24	34,64	2,29	2,40

go Al_2O_3 i Fe_2O_3 z tym, że proces rozpuszczania jest już właściwie zakończony po 36 h (może wcześniej) przy 99,89% Al_2O_3 i 82,28% Fe_2O_3; stosunek molowy $SO_3:(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ posiada w tym punkcie wartość 3,30 czyli w roztworze istnieje pewien nadmiar kwasu. Analogiczny stosunek molowy po pierwszej godzinie ekstrakcji wynosił 4,93. Duży ten początkowy nadmiar kwasu spowodował znaczną szybkość rozpuszczania Al_2O_3, (70,65%), mniejszą natomiast w odniesieniu do Fe_2O_3 (42,12%). Szybkość rozpuszczania obu tych składników maleje z biegiem czasu ługowania. Stosunek szybkości rozpuszczania Fe_2O_3 do Al_2O_3, przy istniejącym nadmiarze kwasu, daje w wyniku wzrost procentowego stosunku Fe_2O_3 do Al_2O_3 z 3,44 (po 1 h) do 4,75 (po 36 h).

Wyniki uzyskane przy 15%-ym niedomiarze zbliżają się ogólnym swoim charakterem do osiągniętych przy 15%-ym nadmiarze. Różnice ilościowe zaznaczają się w nieco mniejszej początkowej (po 1 h) szybkości roztwarzania Al_2O_3, znacznie niższym maksimum Fe_2O_3 oraz tym, że stosunek molowy $SO_3:Al_2O_3+Fe_2O_3$ spadł poniżej cyfry 3 między 18 i 36 godzinami ługowania.

Przy niedomiarze 30% początkowe rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 są jeszcze niższe aniżeli przy 15% niedomiarze. W miarę ługowania, ilość rozpuszczonego Al_2O_3 przechodzi przez maksimum po 36 h (87,90%), podczas gdy Fe_2O_3 już po 18 h (45,27%), po czym następuje wytrącenie się soli zasadowych, czego wyrazem staje się spadek po 60 h Al_2O_3 do 87,24% i Fe_2O_3 do 34,64%. Na charakter przebiegu ługowania wywiera tutaj widoczny wpływ stosunek $SO_3:(Al_2O_3+Fe_2O_3)$, który już między 1—4 godz. ługowania schodzi poniżej 3, osiągając po 60 godz. wartość 2,40.

Ogólny rzut oka na tablicę 10 wskazuje, że ze spadkiem ilości dodawanego do ekstrakcji kwasu odpowiednie pionowe zespoły cyfr maleją.

TABLICA 11

Rozpuszczalność Al_2O_3 i Fe_2O_3 w zależności od ilości i stężenia kwasu siarkowego oraz czasu ługowania i ciśnienia. **Glina nr 7** z Krzeszowic (prażona w 700°) o zawartości Al_2O_3=44,06% i Fe_2O_3=2,54; $Fe_2O_3 \cdot 100 : Al_2O_3$=5,76%.

Czas ługowania w h	W roztworze po ekstrakcji w stosunku do zawartego w próbce Al_2O_3%: Niedomiar 30%	40%	Uwagi
1	53,68		
1	58,87	. . . . .	w autoklawie 0,5 atm
4	67,13		
4	74,83	. . . . .	w autoklawie 0,5 atm
8	72,01	70,47	
8	61,55	. . . .	rozcieńczenie 2 x
18	81,59		

Niedomiar kwasu 50%.

Czas ługowania w h	W roztworze po ekstrakcji w stosunku do zawartego w próbce Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ %	$\frac{SO_3}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$ w molach
8	66,32	25,98	2,25	2,32
18	66,66	22,83	1,97	2,28

Na tablicy 11 widzimy, że zastosowanie nieznacznego ciśnienia (½ atmosfery) zwiększa szybkość rozpuszczania Al_2O_3.

Dwukrotnie mniejsza koncentracja kwasu od stosowanej w tej serii doświadczeń spowodowała podczas 8 godzinnej ekstrakcji mniejszą wydajność rozkładu.

Zastosowanie jeszcze większych niedomiarów, mianowicie 40% i 50%, powoduje zmniejszenie wydajności rozkładu, przy czym dla 50% niedomiaru osiąga się przypuszczalnie maksimum rozpuszczalności Al_2O_3 i Fe_2O_3 (niższe od wszystkich poprzednich) w ciągu pierwszych 8 godzin; przy dalszym procesie ekstrakcji ilość żelaza w roztworze cofa się do najniższego z dotychczas uzyskanych (22,83%). Rozpatrując wyniki w kierunku wzrostu niedomiaru kwasu, obserwujemy zmniejszanie się poszczególnych odpowiednich wartości podobnie, jak to widzieliśmy na tablicy 10.

Wyniki ługowania bentonitu, przeprowadzone w warunkach podobnych, jak dla gliny nr 7, a uwidocznione na tablicy 12,

TABLICA 12

Rozpuszczalność Al_2O_3 i Fe_2O_3 w zależności od ilości kwasu siarkowego i czasu ługowania **BENTONIT** z Krzemieńca (prażony w 700°) o zawartości Al_2O_3 = 22,80%, i Fe_2O_3 = 7,12%; $Fe_2O_3 \cdot 100 : Al_2O_3$=31,23%.

Czas ługowania w h	W roztworze po ekstrakcji: w stosunku do zawartych w próbce Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ %	$\frac{SO_3}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$ w molach
	Nadmiar 15%			
1	12,19	86,23	250,86	13,83
4	13,24	91,01	214,56	12,95
8	22,89	—	—	—
18	36,27	—	—	—
36	43,46	94,66	68,01	6,42
60	56,58	99,02	54,65	—
	Niedomiar 15%			
1	9,25	—	—	—
4	13,07	89,04	212,75	9,07
8	14,21	91,29	200,62	—
18	33,38	93,26	87,25	—
36	38,38	—	—	—
60	43,86	99,02	70,50	4,46
	Niedomiar 30%			
1	9,38	—	—	—
4	12,19	89,04	228,06	7,64
8	13,51	90,73	209,74	6,72
18	21,71	92,27	132,72	5,68
36	31,23	92,27	92,27	4,80
60	41,93	93,26	69,45	3,73

wskazują na zupełnie odmienną formę występowania żelaza w tym materiale, co przejawia się przejściem do roztworu całej niemal jego ilości już w pierwszych godzinach ekstrakcji. Przeciwnie, tlenek glinu przechodzi do roztworu znacznie trudniej, niż to miało miejsce w glinie krzeszowickiej (w ciągu 60 h przy 15% nadmiarze zaledwie 56,58% Al_2O_3 w roztworze). Przeprażenie zatem bentonitu wpływa hamująco na rozpuszczalność zawartego w nim Al_2O_3. Skutkiem tej małej rozpuszczalności tlenku glinu, nawet przy 30% niedomiarze, roztwór wykazuje po 60-godzinnej ekstrakcji nadmiar kwasu.

Rozpatrując wyniki ze wzrostem niedomiaru kwasu, znajdujemy jak i dla dwu poprzednich tablic, spadek wartości poszczególnych odpowiednich pionowych kolumn.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń stanowią materiał orientacyjny przy rozpatrywaniu glin, jako surowca do produkcji tlenku glinu.

Duża indywidualność w zachowaniu się poszczególnych materiałów przy prażeniu i ekstrakcji, nie pozwala na szablonowe stosowanie tych procesów do ich przerobu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Untersuchungen über die Eignung einheimischer Tone zur Verarbeitung auf Aluminiumoxyd.

In einleitenden Arbeiten zu obigem Thema wurden einige einheimische Tone untersucht.

Die Arbeiten umfassen:

1. Die Chemische Analyse (Taf. 1).
2. Die Gewichtsabnahme je nach der Glühtemperatur (Taf. 2. Fig. 2 u. 3).
3. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $Al_2O_3+Fe_2O_3$ in Salzsäure (Taf. 3 Fig. 4 bis 9).
4. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von $Al_2O_3+Fe_2O_3$ in Schwefelsäure von der Zeit, der Glühtemperatur, der Lösungsdauer und der Konzentration der Säure (Taf. 4 und 5).
5. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von $Al_2O_3+Fe_2O_3$ in Salzsäure von der Lösungsdauer (Taf. 6 u. 7. Fig. 10 und 11).
6. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von $Al_2O_3+Fe_2O_3$ in Schwefelsäure von der Konzentration und dem Ueberschuss der Säure (Taf. 8).
7. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von $Al_2O_3+Fe_2O_3$ von der Glühtemperatur und der Art der benutzten Säure (Taf. 9, Fig. 12).
8. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Al_2O_3+ $+Fe_2O_3$ in Schwefelsäure von der Lösungsdauer und Temperatur, sowie von der Säuremenge und Konzentration (Taf. 10, 11, u. 12).

O redukcji SO_2 za pomocą metanu.

Sur la réduction de l'anhydride sulfureux par le méthane

J. ZAWADZKI, S. OSTROUCH I G. KWIECIŃSKI.

Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej.

Nadeszło 24 października 1938

W rozwoju przemysłu chemicznego obserwujemy często ciekawe przemiany. Był czas, kiedy wytwarzano chlor z HCl, dziś odwrotnie, produkujemy HCl z chloru. Siarka była kiedyś podstawowym surowcem do fabrykacji SO_2 i H_2SO_4 i dziś w stanie surowym w Ameryce do tego celu służy. Natomiast wielkie zapotrzebowanie siarki dla przemysłu

sztucznego jedwabiu, przemysłu kauczukowego, wojennego itp. wysunęło zagadnienie otrzymywania czystej siarki również przez redukcję SO_2. Ogłoszono szereg prac poświęconych redukcji SO_2 czy to węglem, czy też gazami redukującymi jak CO, H_2, CH_4[1]).

Metallgeselschaft A. G. we Frankfurcie doprowadziła do powstania pierwszej instalacji fabrycznej narazie na niewielką skalę. Środkiem redukującym jest węgiel. Także i w innych metodach technicznych jak otrzymywanie siarki z pirytu w Orkla-Grube, redukcja SO_2 węglem stanowi jedną z części składowych procesu.

Prace wspomniane przekonały, że mamy do czynienia z procesami nadzwyczaj skomplikowanymi, złożonymi z szeregu kolejnych reakcji elementarnych i wielu reakcji ubocznych. Wysunęła się potrzeba wszechstronnego zbadania procesów przebiegających w układach zawierających C, O_2, S i ew. H_2.

Podjęliśmy szczegółowe prace nad redukcją SO_2 przede wszystkim metanem wobec tego, że reakcja ta dotychczas najmniej była zbadana, a pozwala na zdobycie ważnego materiału do poznania mechanizmu procesów, przebiegających we wspomnianych układach. Dokładne poznanie tych procesów jest nader ważne dla rozwiązywania zagadnień technicznych jakie procesy te dać mogą, a więc przede wszystkim otrzymywania siarki z SO_2 oraz CS_2 z siarki i metanu.

W układach powstających z SO_2 i metanu mogą przebiegać różne reakcje zestawione w następującej tablicy.

TABLICA 1.

$CH_4 + 2SO_2 = CO_2 + 2H_2O + S_2$ . . . . (1)
$4CO_2 + S_2 = 4CO + 2SO_2$ [4]), [5]), [6]) . . . . (2)
$4H_2O + S_2 = 4H_2 + 2SO_2$ [2]), [7]) . . . . (3)
$2H_2 + S_2 = 2H_2S$ [7]), [8]) . . . . (4)
$2CO + S_2 = 2COS$ [9]) . . . . (5)
$2COS = CO_2 + CS_2$ [9]) . . . . (6)
$4COS + 2SO_2 = 4CO_2 + 3S_2$ [1]) . . . . (7)
$4H_2S + 2SO_2 = 3S_2 + 4H_2O$ [7]) . . . . (8)
$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$ [10]) . . . . (9)
$CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S$ [11]) . . . . (10)

Można by jeszcze dopisać mniej znane z bezpośrednich badań reakcje takie jak:

$2CS_2 + 2SO_2 = 3S_2 + 2CO_2$ . . . . (11)
$H_2O + COS = H_2S + CO_2$ . . . . (12)
$2H_2O + CS_2 = 2H_2S + CO_2$ . . . . (13)

[1]) W. Thumm, dysertacja, Frankfurt 1936 oraz literatura tam. podana.

[2]) K. Juszkiewicz, W. Karżawin, A. Awdiejewa, T. Kreczetow. Żurn. chim. prom., z. 8 str. 50, (1933).

[3]) K. Juszkiewicz, W. Karżawin, A. Awdiejewa i A. Nikolskaja Żurn. chim. prom., z. 2, str. 33, (1934).

[4]) Ferguson. J. Am. Chem. Soc. **40**, 1626, (1918).

[5]) Terrs, Schultze i Fortkord Z. angew. Chem. **45**, 164, (1932)

[6]) K. Juszkiewicz, W. Karżawin. Żurn. chem. prom. 474, 559, (1926).

[7]) G. N. Lewis, M. Randall i F. R. Bichowsky. J. Am. Chem. Soc. **60**, 356, (1918).

Dla reakcji powyższych możemy na podstawie obliczeń termodynamicznych wyprowadzić warunki równowagi. Próby takie były robione przez Juszkiewicza[2,3]) i Thumma.[1]) Niestety brak dostatecznie pewnych danych dotyczących ciepła reakcji np. CS_2 sprawia, iż obliczenia te mają dziś jeszcze wartość tylko orientacyjną. Z punktu widzenia teoretycznego ujęcia zjawisk i uzyskania pewnej możności przewidywania, co w określonych warunkach dziać się będzie, ważną jest rzeczą poznanie nietylko sumarycznych równań reakcji złożonych, do których zalicza się znaczna większość procesów podanych uprzednio, lecz również istotnie odbywających się procesów elementarnych, do których mielibyśmy prawo stosować rozważania kinetyczne. Jest rzeczą np. jasną, że równanie

$$4\,CO_2 + S_2 \rightleftarrows 4\,CO + 2\,SO_2, \quad . \ . \ . \ . \ . \ (2)$$

gdzie warunkiem zachodzenia reakcji byłoby spotkanie się sześciu cząsteczek naraz, jest w tej postaci niemożliwe i że na proces ten składa się szereg bliżej nam nieznanych procesów elementarnych. W procesach tych, jak nam już dziś wiadomo, wielką rolę odgrywa rodnik SO. Tymbardziej za sumaryczne tylko ujęcie wyników procesu, a nie uwydatnienie jego mechanizmu, musiałoby być uważane np. równanie:

$$4\,CH_4 + 6\,SO_2 = 4\,COS + 8H_2O + S_2 \ldots\ldots.(14)$$

ilustrujące powstawanie COS i siarki przy działaniu SO_2 i metanu w pewnym stosunku.

W produktach reakcji pomiędzy SO_2 i metanem znajdujemy w różnych ilościach następujące składniki: S_2, H_2, H_2O, CO, CO_2, COS, CS_2, H_2S i nieprzereagowane SO_2 i CH_4. Obliczenia prowadzone na podstawie danych, dotyczących równowag różnych reakcji, mające zresztą, jak zaznaczyliśmy znaczenie tylko orientacyjne, wskazują, że w szerokich granicach temperatur, stosunku składników mieszaniny gazowej itp., CH_4 zużywa się całkowicie, że natomiast trzeba się liczyć z występowaniem w stanie równowagi kilku różnych substancji zawierających siarkę. Dla przykładu podajemy tablicę z pracy Juszkiewicza. Jest to skład produktów reakcji w stanie równowagi w 800⁰ i przy składzie mieszaniny wyjściowej $CH_4 + 2SO_2$.

TABLICA 2.

S_2	— 17,5	CH_4	— $2 \cdot 10^{-10}$
H_2S	— 10,9	CO	— 0,067
SO_2	— 5,5	H_2	— 0,39
H_2O	— 40,4	COS	— 0,070
CO_2	— 25,7	CS_2	— $5 \cdot 10^{-5}$

[8]) Preuner i Schupp. Z. physik. Chem. **68**, 157, (1910).

[9]) Stock, Siecke i Pohland. Ber. **57**, 719 (1924).

[10]) Padovani. Chimie & industrie **32**, 517—27, (1934).

[11]) T. Rabek. pat. pol. 23339.

Gdy jednakowoż prowadzimy reakcję w rzeczywistości, nie osiągamy stanu ostatecznej równowagi. Skład mieszaniny zależny jest nietylko od składu substratów, temperatury itp. (czynników związanych z położeniem równowagi), ale również, a może przede wszystkim od szybkości z jaką przebiegają różne reakcje zilustrowane w ogólnych zarysach na tablicy 1. Dobierając takie czy inne kontakty, wpływające w bardzo różnym stopniu na szybkość przebiegu poszczególnych procesów, lub dobierając pewne warunki, od których zależy przebieg procesu w fazie jednorodnej, a więc nie na kontakcie, możemy otrzymywać bardzo różniące się składy produktów, nawet w tej samej temperaturze.

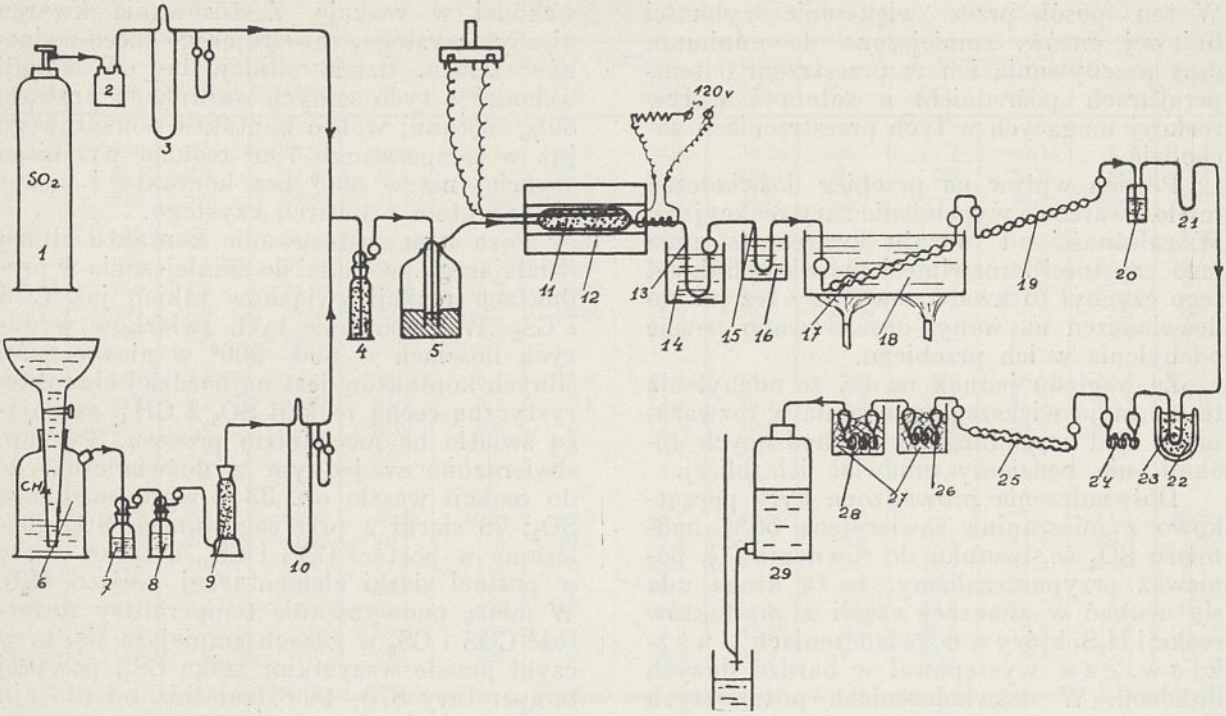
Poważna część naszej pracy musiała być poświęcona znalezieniu sposobu dokładnego oznaczania wszystkich występujących składników obok siebie, jak również kwestii doprowadzenia do pieca mieszaniny o ściśle określonym składzie i w dokładnie znanej ilości.

Jednym z najtrudniejszych zadań eksperymentalnych było stwierdzenie ilości wytworzonej siarki elementarnej. Skrapla się ona i zestala u wylotu pieca częściowo tylko w zwartej masie, znaczna część kondensuje się w postaci mgły porywanej przez gazy. Dla wydzielenia siarki stosowane są odbieralniki wypełnione kulkami, watą szklaną itp., filtry elektryczne, niektórzy także zanurzają odbieralniki w kąpieli ogrzanej do 120°, co ma tę zaletę, że nie powoduje wykraplania się wody. W temperaturze tej siarka wykrapla się jednak źle i nie całkowicie, lepsze wyniki daje właśnie oziębienie odbieralnika wodą z lodem. Aby uniknąć skraplania się siarki w rurze reakcyjnej, ogrzewaliśmy wylot jej grzejką elektryczną. Ścisłe ilościowe oznaczenie pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej nastręcza nie mniejsze trudności ze względu na ich zbliżone własności chemiczne. W literaturze opisano kilka metod analizy gazów, zawierających wyżej wymienione składniki, naogół jednak badacze dotychczasowi mieli, jak np. w przypadku redukcji SO_2 węglem, CO lub H_2 tych składników mniej, żadnej z dotychczas stosowanych metod nie mogliśmy zastosować bezpośrednio. Trzeba było opracować na nowo metodę postępowania. W szczególności bardzo duże trudności nastręczało ilościowe oznaczenie COS obok CO_2, CS_2 itp. W celu opracowania dogodnej metody analitycznej sporządziliśmy czysty COS według zmodyfikowanej metody Klasona i Meyera i badaliśmy zachowanie się tego związku w stosunku do różnych odczynników. Z pośród różnych proponowanych środków, pochłaniających COS, najlepsze wyniki dał alkoholowy roztwór KOH (50% alkoholu i 50% KOH 1:2). Roztwór ten pochłaniał COS ilościowo nietylko przy 10-minutowym wstrząsaniu z mieszaniną gazową zawierającą COS lecz również i wtedy, gdy mieszaninę taką przepuszczano przez płuczkę z tym odczynnikiem z szybkością odpowiadającą szybkości przepływu gazów w doświadczeniach nad redukcją SO_2 (ok. litra na godz.). Roztwór wodny KOH i roztwór amoniakalny $CaCl_2$ dawały wyniki znacznie gorsze.

Dozowanie SO_2 i CH_4 odbywało się za pomocą fleometrów, utrzymanie stałego określonego składu mieszaniny nastręczało jednak duże trudności; skład gazów obliczony na podstawie wskazań fleometrów różnił się w szeregu doświadczeń od składu obliczonego na podstawie analizy produktów reakcji (obserwowano straty SO_2 przez wyrównywacz ciśnień *5*). W tablicach podano skład obliczony z analizy, stawiając znak zapytania w przypadkach różnic bardzo dużych (powyżej 5%). Pokonanie tych trudności udało się dopiero w następnej serii doświadczeń, wykonanych przez inż. Flaszyńskiego, dzięki zastosowaniu gazomierza specjalnej konstrukcji zanurzonego w rtęci i zaopatrzonego w skalę; pozwalał on przepuszczać znaczną ilość mieszanki o ściśle określonym składzie. Doświadczenia te będą przedmiotem następnego komunikatu.

W doświadczeniach omawianych obecnie pracowano w sposób następujący:

Mieszaninę SO_2 i CH_4 odmierzano zapomocą przepływomierzy *3* i *10* (rycina 1) i prowadzono przez płuczkę ze szkłem tłuczonym *4* i wyrównywacz ciśnień *5* do rury kwarcowej *11* zaopatrzonej w termoparę i umieszczonej w piecu elektrycznym *12*. SO_2 brano wprost z butli *1*, CH_4 z gazomierza przepuszczano przez 50% KOH *7* oraz w celu osuszenia przez stęż. H_2SO_4 *8* i wapno sodowane *9*. Wylot rury reakcyjnej ogrzewano za pomocą grzejki elektrycznej dochodzącej aż do przylutowanej kwarcowej rurki U *13*, w której kondensowała się siarka wraz z wodą. Niewielkie resztki siarki osadzały się w drugiej, szklanej rurce U *15* wypełnionej kulkami. Obie rurki U chłodzono wodą z lodem *16*, natomiast po zakończeniu doświadczenia, w czasie przepłukiwania aparatury azotem, ogrzewano je wrzącą wodą, w tym celu, ażeby usunąć gazy pochłonięte przez skroploną w czasie doświadczenia wodę. Kwarcową rurkę U odcinano od rury reakcyjnej i wraz z szklaną rurką U suszono przez kilkanaście godzin w eksykatorze próżniowym, do stałej wagi, po czym siarkę wypalano i ważono rurki U po raz drugi; z różnicy ciężarów otrzymywano ilość wydzielonej siarki. Takie oznaczanie siarki w omawianych doświadczeniach było obarczone, niewielkim zresztą, błędem wypływa-



Rycina 1.

jącym z faktu tworzenia się w piecu pewnych drobnych ilości SO_3, który z wodą skraplającą się wraz z siarką dawał kwas siarkowy. W wykonywanej obecnie pracy inż. Flaszyńskiego błąd ten został usunięty. W płuczce dziesięciokulkowej *17* wypełnionej roztworem octanu kadmu w kwasie octowym pochłaniano H_2S. Płuczka ta przez cały czas doświadczenia była ogrzewana wrzącą wodą *18*, w celu zapobieżenia rozpuszczaniu się SO_2. Wytrącony siarczek kadmu po odsączeniu oznaczono jodometrycznie. W następnej płuczce *19* napełnionej znaną ilością stęż. roztworu jodu (ok. 2 *n*) pochłaniano SO_2. Porwane gazy jodu absorbowano w płuczce z stęż. roztworu KJ *20*. Nadmiar jodu z obu tych płuczek odmiareczkowywano tiosiarczanem. Następnie suszono gazy w rurce U z $CaCl_2$ *21*, a dalej wykraplano CS_2 w rurce U zanurzonej w mieszaninie stałego CO_2 i eteru *22*. W pierwszym przyrządzie z KOH 50% *24* pochłaniano cały CO_2 oraz część COS. Przyrost wagi przyrządu po odjęciu wagi pochłoniętego COS, oznaczonego po utlenieniu H_2O_2 przez strącenie jako $BaSO_4$, dawał wagę CO_2. W paru pierwszych doświadczeniach znajdował się w tym przyrządzie roztwór alkoholowy KOH, jednak na skutek ulatniania się par alkoholu znajdywano za mało CO_2. Resztę COS absorbowano w płuczce dziesięciokulkowej *25* oraz przyrządzie *26* wypełnionymi alkoholowym roztworem KOH (1 cz KOH 33% i 1 cz alkoholu) i oznaczano osobno. Przyrząd *28* zawierał stęż. roztwór $CaCl_2$, w celu zatrzymywania par alkoholu. Oba ostatnie przyrządy *26* i *28* były chłodzone mieszaniną lodu z NaCl. Pozostałe gazy niezaabsorbowane (CO, CH_4, N_2) zbierano w zbiorniku *29* zaopatrzonym w rurkę manometryczną dla regulowania przepływu gazów przez aparaturę. Zebrany gaz analizowano, oznaczając CO drogą absorpcji w amoniakalnym roztw. Cu_2Cl_2, a CH_4 przez utlenianie tlenkiem miedzi z dodatkiem tlenku niklu. Aparaturę przed doświadczeniem wypełniano czystym odtlenionym azotem, a po doświadczeniu przepłukiwano nim 1,5 godziny.

Budowa samej rury reakcyjnej w toku doświadczeń ulegała zmianom, w doświadczeniach pierwszych (seria I) posiadała ona na całej swojej długości przekrój jednakowy i wystawała po parę cm z obu stron pieca. Na skutek tego gazy wprowadzane do przestrzeni reakcyjnej powoli się ogrzewały, a następnie, co ważniejsze, również powoli były studzone, co mogło zmienić dość znacznie skład mieszaniny poreakcyjnej, wytwarzającej się we właściwej temperaturze pieca. Jednocześnie niedostateczne wypełnienie rury tłuczonym kwarcem powodowało częściowe przechodzenie gazów swobodnie górą ponad nim. Z tych względów w doświadczeniach następnych właściwa dość szeroka rura reakcyjna, dokładnie wypełniona kwarcem, odpowiadała wymiarami przestrzeni jednostajnej temperatury w piecu, a mieszaninę gazów wprowadzano i odprowadzano za pomocą cienkich rurek kwarcowych.

W ten sposób przez zwiększenie szybkości liniowej gazów, zmniejszono do minimum czas przebywania ich w przestrzeni o temperaturach pośrednich, a zatem i wpływ reakcyj mogących w tych przestrzeniach zachodzić.

Pewien wpływ na przebieg doświadczeń miało kwarcowe wypełnienie rury reakcyjnej. W zależności od rodzaju kwarcu, (stopnia jego czystości), rozwinięcia powierzchni, od tego czy był to kwarc nowy, czy też już do doświadczeń używany, obserwowano pewne odchylenia w ich przebiegu.

Ze względu jednak na to, że odchylenia te nie mają większego znaczenia w rozważaniach nad mechanizmem zachodzących reakcji, nie będziemy omawiać ich bliżej.

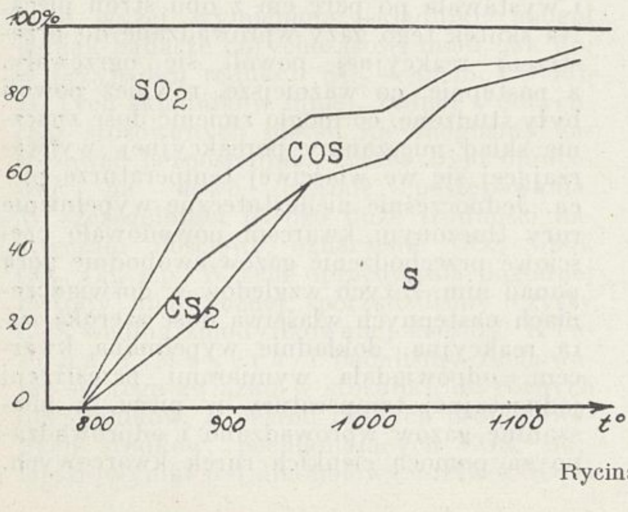
Doświadczenia prowadzone były początkowo z mieszaniną zawierającą 50% nadmiaru SO_2 w stosunku do równania (1), ponieważ przypuszczaliśmy, że tą drogą uda się usunąć w znacznej części z produktów reakcji H_2S, który w doświadczeniach J u s z k i e w i c z a występował w bardzo dużych ilościach. W doświadczeniach późniejszych ograniczono się do bardzo małego nadmiaru SO_2 przy czym okazało się, że mały wzrost zawartości H_2S nie usprawiedliwiał pracy ze zbyt dużym nadmiarem SO_2 i że reakcje prowadzące do tworzenia H_2S niewielką stosunkowo odgrywają rolę. Badano przede wszystkim wpływ temperatury i warunków przebywania gazów w przestrzeni reakcyjnej, a więc szybkości przepływu lub wypełnienia taką albo inną substancją stałą, mogącą odgrywać rolę kontaktu, wpływ warunków oziębiania produktów itp.

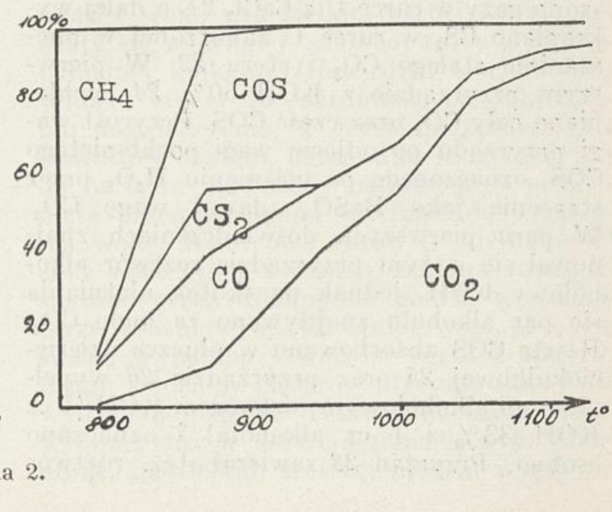
Stwierdzono, że reakcja między SO_2 i CH_4 prowadzona bez kontaktów (jeśli nie liczyć działania ścian rury porcelanowej względnie kwarcowej) zaczyna się dopiero powyżej 800⁰; wypełnienie rury potłuczonym czystym kwarcem topionym, przyśpiesza nieco proces, jednak w temperaturze 800⁰ w określonych warunkach zaledwie około 15% CH_4 wchodzi w reakcję. Zastosowanie kwarcu niezbyt czystego, zawierającego nieco związków żelaza, działa silniej, bo do reakcji wchodzi w tych samych warunkach przeszło 80% metanu; wobec kontaktu boksytowego już w temperaturze 700⁰ reakcja przebiega szybciej niż w 800⁰ bez kontaktu i nawet z kontaktem z kwarcu czystego.

Poza tym zastosowanie kontaktu silniej działającego prowadzi do zmniejszenia w produktach reakcji związków takich jak COS i CS_2. Występowanie tych związków w dużych ilościach w 800—900⁰ w nieobecności silnych kontaktów jest najbardziej charakterystyczną cechą reakcji SO_2 z CH_4, rzucającą światło na mechanizm procesu. Tak np. stwierdzono w jednym z doświadczeń, że do reakcji weszło ok. 33% wprowadzonego SO_2; 78 siarki z przereagowanego SO_2 znaleziono w postaci COS i CS_2, a tylko resztę w postaci siarki elementarnej i nieco H_2S. W miarę podwyższania temperatury zawartość COS i CS_2 w gazach zmniejsza się, przy czym przede wszystkim znika CS_2, powyżej temperatury 875—900⁰ (zależnie od rodzaju wypełnienia kwarcowego) CS_2 w produktach reakcji nie było. Zawartość CO jest naogół niewielka, stosunkowo największa w t. około 875⁰, powstaje on zapewne głównie w wyniku reakcji (5), w małym stopniu również może (9), reaguje jednak zaraz dalej według równania (2). Zawartość CO_2 wzrasta w miarę podwyższania temperatury, w temperaturach wysokich ilość węgla z metanu, znajdująca się pod postacią CO_2 dochodzi do 90% i wyżej (rycina 2).

Brak miejsca nie pozwala na szczegółowe omówienie bardzo licznych doświadczeń i wpływu licznych czynników na przebieg reakcji, dla ilustracji podajemy wyniki szczegółowe kilkunastu wybranych pomiarów.

Na podstawie zebranego materiału doświadczalnego własnego i innych autorów oraz obliczeń równowag reakcyj w różnych warunkach możemy sobie wytworzyć następ-





Rycina 2.

TABLICA 3.

Nr	T pieca	n $\frac{SO_2}{CH_4}$	% SO_2 nie przereag.	W % na 100% SO_2 przereag				moli CH_4 na 100 moli SO_2	W % wprowadz. CH_4				CH_4
				S	H_2S	CS_2	COS		CS_2	CO_2	COS	CO	
	820	2,6	48,9	37,7	3,6	25,6	33,1	38,5	16,7	15,7	43,1	8,2	16,3
	813	2,8	52,8	29,1	3,4	26,5	40,5	35,7	26,4	2,8	34,6	18,5	17,7
	810	3,0	64,6	21,1	ślady	46,8	32,1	33,3	25,0	—	33,9	23,1	18,0
I	800	3,1	96,2	20,8	0	ślady	79,2	33,4	ślady	—	9,5	4,6	85,9
	875	2,2 (?)	57,6	31,5	0,7	23,9	43,9	46,5	10,9	11,6	40,0	21,9	15,6
	950	2,8	26,0	69,4	1,3	ślady	29,3	35,7	ślady	34,5	58,9	4,1	2
	999	2,6	29,9	77,8	1,2	ślady	21,0	38,5	ślady	57,9	38,6	2,9	0,6
	1000	2,8	28,7	85,4	—	0	14,6	35,7	0	69,8	28,4	1,1	0,7
	801	3,0	78,0	33,2	0,7	22,8	43,3	33,3	7,6	5,8	28,6	13,3	47,7
	873	3,4	46,6	68,8	0,7	7,1	23,4	30,1	6,3	37,6	41,7	12,5	1,9
II	950	3,4	42,1	87,0	0,6	0	12,4	30,0	0	64,5	24,0	11,2	0,3
	1001	3,2	33,2	92,5	0,8	0	6,7	31,1	0	80,8	14,4	4,3	0,5
	1052	3,4	38,8	95,5	0,4	0	4,1	28,6	0	90,4	8,7	0,9	0
	802	2,3	98,6	ślady	ślady	54,8	45,2	42,9	0,9	—	1,5	11,1	86,5
	878	2,2	41,4	40,1	1,3	26,1	32,5	45,4	16,8	10,4	41,7	29,6	1,5
	951	2,3	22,1	75,7	1,2	0	23,1	43,3	0	41,9	41,5	16,6	0
III	1006	2,4	22,1	82,9	0,9	0	16,2	40,8	0	55,5	31,0	13,5	0
	1052	2,4	11,1	93,1	0,5	0	6,4	40,5	0	80,0	14,1	5,9	0
	1102	2,4	7,9	96,0	0,5	0	3,5	41,8	0	88,5	7,8	3,7	0
	1135	2,0 (?)	4,1	95,1	0,9	0	4,0	58,3	0	88,2	6,5	5,3	0

Doświadczenia serii I wykonane były w rurze o jednakowej średnicy na całej długości; trzy pierwsze doświadczenia z kwarcem zanieczyszczonym.

Doświadczenia serii II i III wykonane były w rurze rozszerzonej ze zwężonymi końcami. Tylko część I szeroka była wypełniona kwarcem i znajdowała się w części pieca o temperaturze podanej.

pujący obraz mechanizmu odbywającego się procesu. Pierwszym produktem reakcji metanu z dwutlenkiem siarki jest COS, obok którego, jak widać z równania (14), powstaje nieco siarki elementanej; COS rozpada się częściowo na CO i S_2 według równania (5), częściowo na CO_2 i CS_2 według równania (6), przy czym reakcja pierwsza przeważa raczej w temperaturach wyższych, druga w niższych. Tłumaczy się tym duża zawartość CS_2 w gazach w temperaturach niższych. Związek ten mógł powstać tylko z COS, innej drogi tworzenia się go w układzie naszym w tak dużych ilościach wyobrazić sobie nie można: Reakcja (10), zbadana przez T. R a b k a może oczywiście odbywać się dopiero wtedy, gdy siarka powstała już inną drogą, poza tym na jedno CS_2 przypada wytworzenie się 2 H_2S. W innych warunkach reakcja ta minimalną tylko może odgrywać rolę. Ilość CO_2 w temperaturach niższych jest wprawdzie mniejsza niż ilość CS_2 (6), należy jednak uwzględnić możliwość redukcji CO_2 metanem (9).

W miarę podwyższania temperatury rozpad COS odbywa się co raz szybciej, powstający przy tym CO reaguje z nadmiarem SO_2 tworząc siarkę i CO_2. W skutek zwiększenia się ilości CO_2 i zmniejszenia ilości COS szanse przebiegu reakcji (6) maleją, CS_2 reaguje zapewne według równania (11) i wreszcie znika zupełnie. Do bardzo małych ilości spada również zawartość CO. W zasadzie należałoby się spodziewać również zaniku COS w temperaturach powyżej 1000° zarówno wskutek rozkładu, jak i wskutek reakcji (7). Doświadczenia wykazują, że pewna ilość COS w gazach po reakcji występuje nawet w około 1100°, należy to sobie jednak na podstawie naszych doświadczeń i obserwacji T h u m m a tłumaczyć tworzeniem się powrotnym COS z CO i siarki przy ochładzaniu produktów reakcji. Tam, gdzie proces chłodzenia przebiega szybciej (rura zwężona) i tam gdzie pracowaliśmy z większym nadmiarem SO_2 (7) znajdywano mniejsze ilości COS.

Powyżej 1000° głównym produktem reakcji jest siarka, można osiągnąć jej wydajność powyżej 90%. Jest rzeczą charakterystyczną, że w temperaturach tych rodzaj kontaktu, a nawet zupełne jego usunięcie nie ma wpływu na przebieg procesu; najwidoczniej mamy tu do czynienia z reakcjami przebiegającymi w fazie gazowej, a mianowicie reakcjami łańcuchowymi. Za mechanizmem podanym powyżej przemawiają jeszcze okoliczności następujące. Przy redukcji SO_2 za pomocą CO powstają, jak to niejednokrotnie stwierdzono, niewielkie tylko ilości COS, zapewne odpowiadające mniej więcej równowadze reakcji (5); CS_2 nie występuje wcale, lub w ilościach nie dających się oznaczyć. Różnica pomiędzy tym procesem, a redukcją metanem jest ta, że w przypadku CO ten właśnie związek zabiera tlen od SO_2, w przypadku metanu tlen SO_2 idzie przede wszystkim na utlenienie wodoru.

Na podstawie nowszych badań wiemy, że dużą rolę w reakcjach przebiegających w układach zawierających S i O odgrywa rodnik SO. Łatwo można sobie wytłumaczyć powstawanie COS z metanu i z SO_2, gdy węgiel z metanu przyłącza SO, drugi zaś tlen z SO_2 utlenia wodór z metanu. Trudno natomiast wyobrazić sobie mechanizm, któryby prowadził do powstania COS z CO i SO_2 drogą przyłączenia siarki do CO i wydzielenia O_2. Dlatego to COS jest tam bardzo mało i jest on produktem wtórnym łączenia się CO z siarką, dlatego też nie znajdujemy tam wcale CS_2. W przypadku redukcji węglem, CS_2 powstawać może drogą łączenia się siarki z węglem bezpośrednio, gdy mamy metan i SO_2 droga ta jest wykluczona.

Ani w wynikach dotychczas wykonanych doświadczeń, ani też w rozważaniach teoretycznych, nie znaleźliśmy żadnego argumentu przeciwko podanemu mechanizmowi reakcji; natomiast jest on bardzo pożyteczny, gdy chcemy zdać sobie sprawę z przebiegu obserwowanych zjawisk.

Na zakończenie pragniemy wyrazić podziękowanie panu inż. Stefanowi Wejchertowi za cenną pomoc przy wykonywaniu doświadczeń.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber die Reduktion von SO_2 mit Methan.

Es wurde der Verlauf der Reaktion zwischen CH_4 und SO_2 in einem mit geschmolzenen Quarzstücken gefüllten Quarzrohr in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung der Ausgangsmischung verfolgt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wird folgender Reaktionsmechanismus abgeleitet:

Das erste Reaktionsprodukt ist COS, die Gleichung

$$2\ CH_4 + 3\ SO_2 = 2\ COS + \frac{1}{2}\ S_2 + 4H_2O$$

zeigt, dass gleichzeitig elementarer Schwefel gebildet wird. COS zersetzt sich nach den Gleichungen

$$2\ COS = S_2 + 2\ CO \text{ und } 2\ COS = CS_2 + CO_2$$

Das entstandene CO reduziert weiter SO_2 unter Bildung von CO_2 und Schwefel; alle anderen in der Arbeit besprochenen Reaktionen sind weniger wichtig.

COS und CS_2 entstehen in grossen Mengen bei etwa 800—850°, schon bei 900° verschwindet CS_2 vollkommen. COS wird auch bei den höchsten angewandten Temperaturen (1150°) in den Reaktionsgasen gefunden, sein Auftreten in diesem Falle ist aber durch Rückbildung aus CO und S_2 während des Abkühlens verursacht. Bei höheren Temperaturen geht fast die gesamte in SO_2 vorhandene Schwefelmenge in elementaren Schwefel über. Bis 1050° scheint die Reaktion an der Gefässwand zu verlaufen, bei höheren Temperaturen sind es wahrscheinlich Reaktionen in der Gasphase.

Institut f. anorganisch-chemische Technologie
d. Technischen Hochschule, Warszawa.

Drukarnia Techniczna Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 615-57 i 277-98.

TREŚĆ — SOMMAIRE: